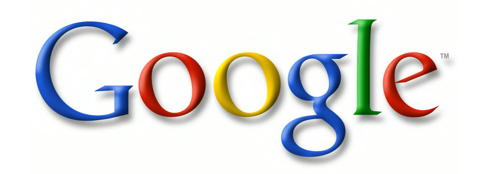
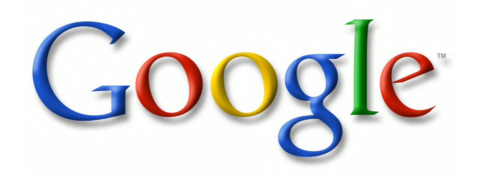





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639688 2

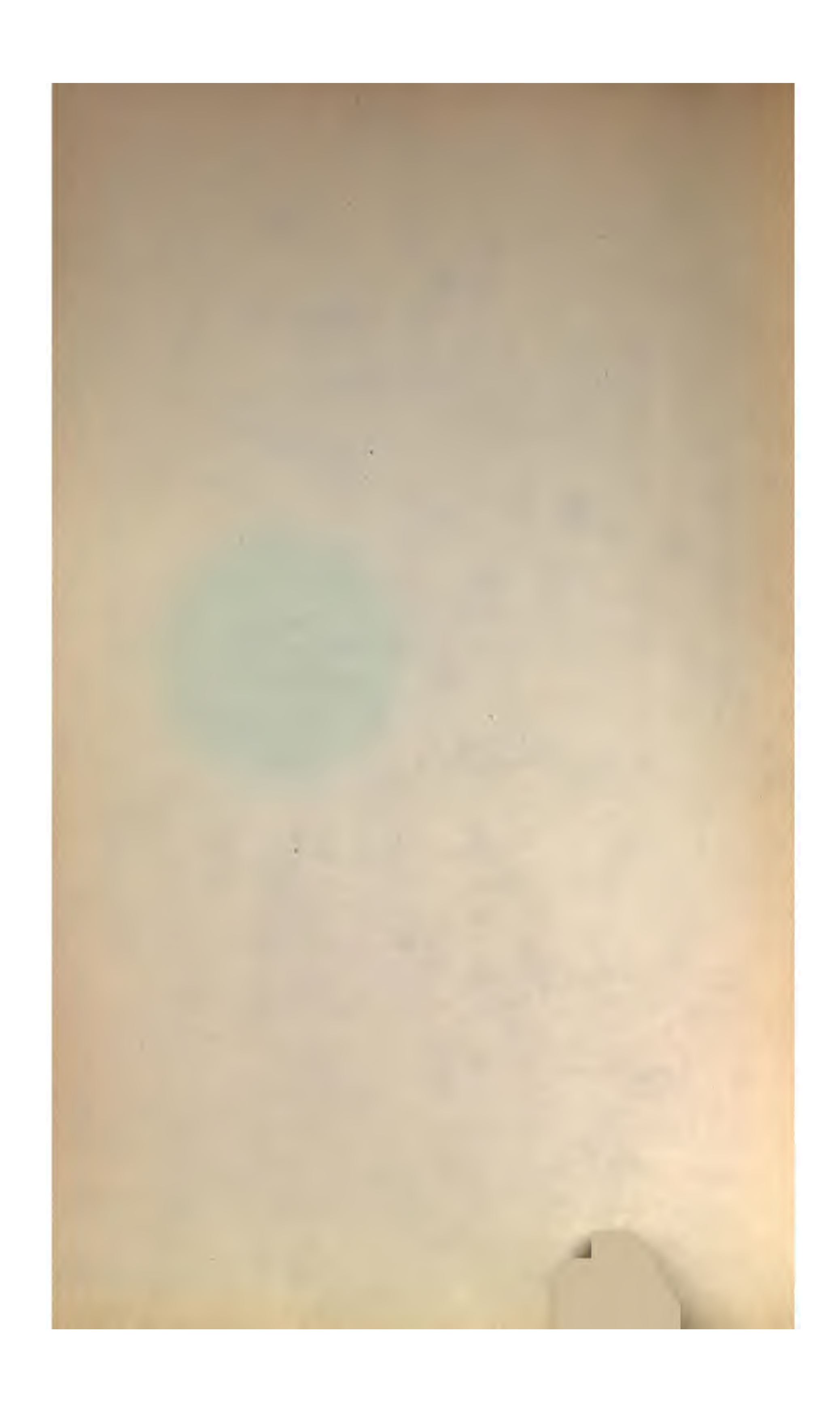


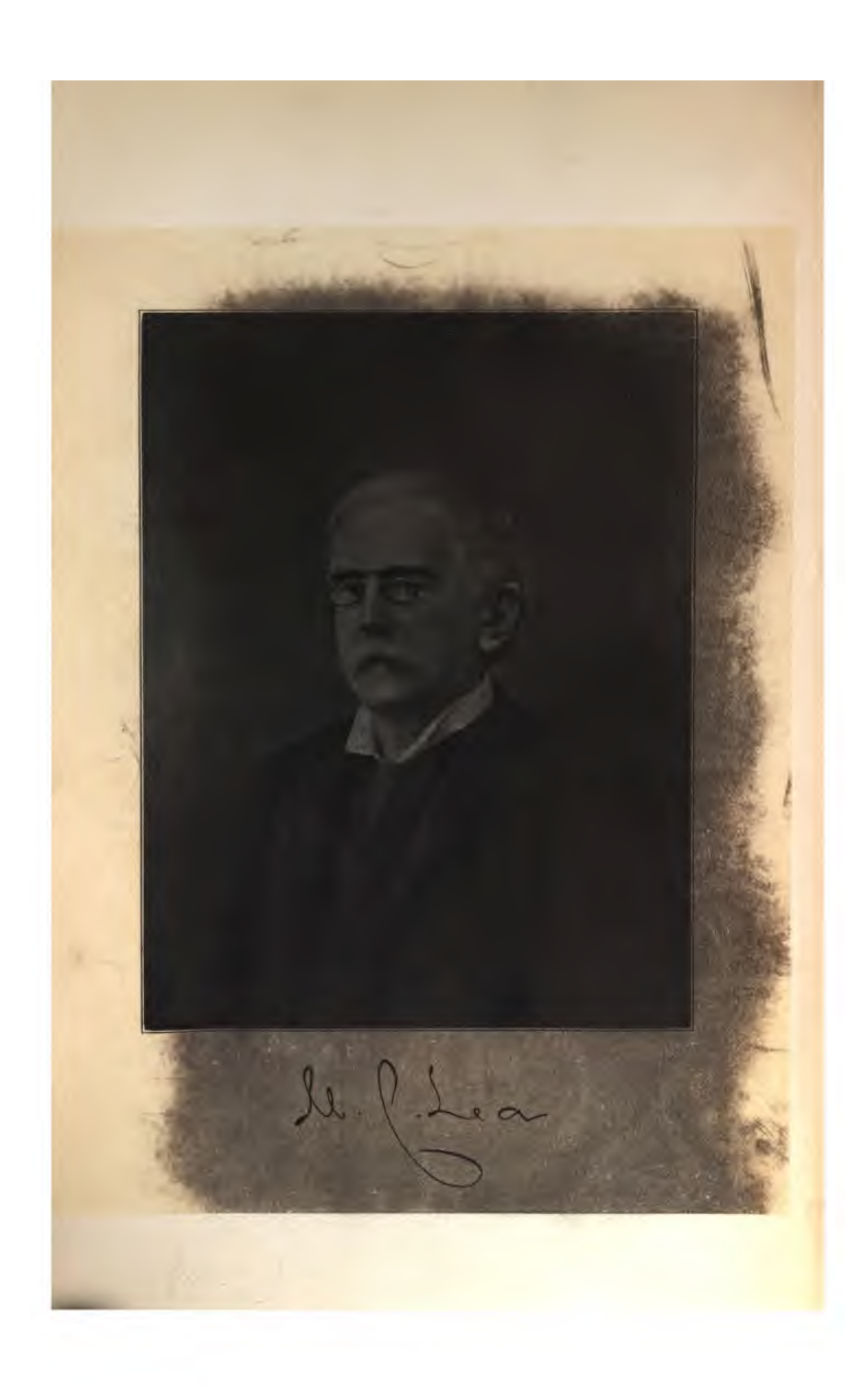











M. C. Lea

KOLLOIDES SILBER

UND DIE

PHOTOHALOIDE

VON

CAREY LEA

In deutscher Übersetzung mit Anmerkungen
neu herausgegeben
von

DR. LÜPPO-CRAMER

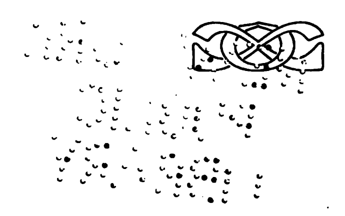


DRESDEN
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1908

Inhalt.

I. Teil.

II. Teil.



Vorwort.

Die Arbeiten Carey Lea's sind, obgleich sie erst vor 20 Jahren erschienen, in ihren Originalen wie besonders in deutscher Übersetzung, ziemlich schwer zugänglich. Der Band 1887 der „Photographischen Korrespondenz" z. B., der die berühmten Abhandlungen Lea's über die Photohaloide brachte, war trotz des freundlichen Entgegenkommens der K. K. Photographischen Gesellschaft in Wien von mir meistens nur nach langer Wartezeit zu erhalten, da das Buch dort nur noch in einem einzigen Exemplar vorhanden und auch auf mehrfachen Inseratenaufruf kein Exemplar mehr aufzutreiben war. Mit den andern Arbeiten Carey Lea's scheint es nicht viel besser bestellt zu sein, und auch wohl nur dadurch ist es zu erklären, dass eines der wertvollsten Experimente des Forschers, die Adsorption von Silber durch das Chlorsilber, in der photographischen Literatur ganz übersehen werden konnte.

Herr Hofrat Eder, dem gegenüber ich mich gelegentlich mündlich über diese Kalamität aussprach, riet mir daher, eine Neuausgabe der Arbeiten Lea's zu veranstalten. Ich folgte diesem Rate um so lieber, als mit dem neuerdings intensiv zunehmenden Interesse für kolloidchemische Forschung, die sich wohl am besten durch die Gründung der Kolloidzeitschrift ausspricht, die klassischen Arbeiten Lea's einer immermehr steigenden Nachfrage begegnen dürften.

Ursprünglich hatte ich die Absicht, die Abhandlungen Lea's einer umfassenderen Publikation „Kolloidchemie und Photographie“ einzuverleiben. Einer Anregung des Herrn Verlegers folgend trennte ich indessen die Arbeiten Carey Lea's von jenem Buche, welches daher gesondert unter dem zitierten Titel im gleichen Verlage erscheint.

Mit gütiger Erlaubnis des Vorsitzenden der K. K. Photographischen Gesellschaft in Wien, des Herrn Hofrates Eder, habe ich die Übersetzung der Abhandlungen wie sie in der „Photographischen Korrespondenz“ erschien, benutzt und dieselbe nur an Hand der englischen Originale redigiert. In den den Abhandlungen beigegebenen Anmerkungen habe ich versucht, den Leser gleichzeitig auf die neueren Fortschritte in diesem Gebiete und die betreffende Literatur aufmerksam zu machen. Eingehender findet man diese Dinge in meinem erwähnten Buche behandelt.

Das dem Buche vorangestellte Portrait Carey Lea's verdanke ich der Liebenswürdigkeit der K. K. Photographischen Gesellschaft in Wien, der, sowie Herrn Hofrat Eder als ihrem Vorsitzenden, ich meinen wärmsten Dank für das freundliche Entgegenkommen ausspreche.

Frankfurt a. M., Januar 1908.

Der Herausgeber.

Biographische Notizen über M. Carey Lea.

M. Carey Lea wurde im Jahre 1823 in Philadelphia geboren, wo er auch 1897 nach einem arbeitsreichen Leben starb. Einer begüterten Familie entstammend war er in der Lage, sich ganz seinen Neigungen, den naturwissenschaftlichen Studien, besonders dem der Chemie, widmen zu können. Eine schwächliche Körperkonstitution hinderte den emsigen Forscher allerdings, sich in dem Masse seinen Arbeiten hinzugeben, wie er es als Gesunder wohl hätte tun können. So war er gezwungen, seine Gesundheit auf Reisen in Europa, besonders in Italien und im Engadin, nach Möglichkeit zu hüten. Auf diesen Reisen sammelte Carey Lea, der neben seiner Wissenschaft auch die Kunst liebte, grosse Kunstschätze, so dass er nach den Angaben des „British Journal of Photography", dem diese biographischen Notizen entnommen sind, eine der schönsten Gemäldesammlungen in Amerika gehabt haben soll.

Zu seiner Schwächlichkeit gesellte sich eine ausgeprägte, fast an Scheuheit grenzende Neigung zur Zurückgezogenheit, so dass der durch seine vortrefflichen Arbeiten in den Gelehrtenkreisen Europas sehr geschätzte Forscher doch nicht in Berührung mit den Koryphäen seines Faches gekommen sein soll.

Die Photographie hat der Arbeit Carey Lea's in Theorie und Praxis sehr viel zu verdanken; Lea fand den Oxalatentwickler, der später in der durch Eder abgeänderten Form sich allgemein einbürgerte, er förderte in beträchtlicher Weise die Kollodiumphotographie und leistete beim Auftauchen

des Bromsilbergelatineverfahrens auch diesem treffliche Unterstützung. Die Hauptruhmestitel Carey Lea's aber sind die Arbeiten, die den Inhalt dieses Buches bilden und die nicht nur für die wissenschaftliche Photographie von unvergänglichem Werte bleiben, sondern die auch für die allgemeine chemisch-physikalische Forschung eine grundlegende Bedeutung beibehalten werden. Wer sich in die Arbeiten Lea's vertieft, wird nicht nur den Scharfsinn und den Bienenfleiss des Forschers bewundern, sondern auch eine Persönlichkeit lieben lernen, die sich durch gewisse Imponderabilien seines Werkes so gut kundgibt wie in seinem Bilde.

Vorbemerkung
zu der Abhandlung Carey Lea's über die Photohaloide.

Die Untersuchungen Lea's über die sogenannten Photohaloide gehören so eng zu denen über das kolloide („allotropische") Silber, dass sie einer Neuausgabe dieser Forschungen unbedingt einverleibt werden mussten. Wie aus mehreren Stellen*) hervorgeht, ist die geistige Entstehung der Grundgedanken über beide Themen bei Carey Lea nicht mit Sicherheit zeitlich auseinanderzuhalten, immerhin erschien die Serie von Abhandlungen über die Photohaloide bereits im Jahre 1887, während die Untersuchungen über das „allotropische" Silber in der Publikation zwei Jahre später fallen. Ich habe es daher auch für zweckmässiger gehalten, die Arbeiten in der chronologischen Folge ihres Erscheinens wiederzugeben.

Da insbesondere nach den Arbeiten des Herausgebers die Natur der Photohaloide heute anders aufzufassen ist als bei Lea selbst, so erscheint es angebracht, hierauf zunächst in Kürze zu verweisen, da blosse Fussnoten an den betreffenden Stellen diese Dinge nur zerstreut wiedergeben würden.

In meinem, ebenfalls im Verlage von Theodor Steinkopff, Dresden, erschienenen Buche „Kolloidchemie und Photographie" habe ich den interessanten Photohaloiden Carey Lea's eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Als Hauptresultat dieser Untersuchungen ist zu verzeichnen, dass die Photohaloide

---

*) S. Fussnote 43 und besonders 53, woraus zu ersehen ist, dass Lea schon um 1880 herum sich mit dem kolloiden Silber beschäftigte.

als **Adsorptionsverbindungen der Silberhaloide mit Silber** aufzufassen sind. Man wird bei der Lektüre der Lea'schen Abhandlungen an allen Stellen, wo von den bis heute noch rein hypothetischen „Subhaloiden" die Rede ist, diese durch das greifbarere Silber ersetzen können, welches, wie Lea von seinem „Subhaloid" annimmt, durch die Vereinigung mit dem Normalhaloid „seine charakteristische Unbeständigkeit gegen Salpetersäure verliert". Als ausschlaggebenden Beweis und als Anregung für eigene Versuche diente mir ein bisher in der photographischen Literatur seltsamerweise unbeachtet gelassenes Experiment Carey Lea's, das sich auf S. 29 findet. Hier beobachtet schon Lea selbst, dass durch direkte Vereinigung von Chlorsilber mit Silber Photochlorid entsteht. Auffallenderweise deutet aber Lea jene Vereinigung als **Reduktion** des Normalsalzes **durch Silber**, weil er offenbar in der Subhaloidhypothese ganz befangen war.

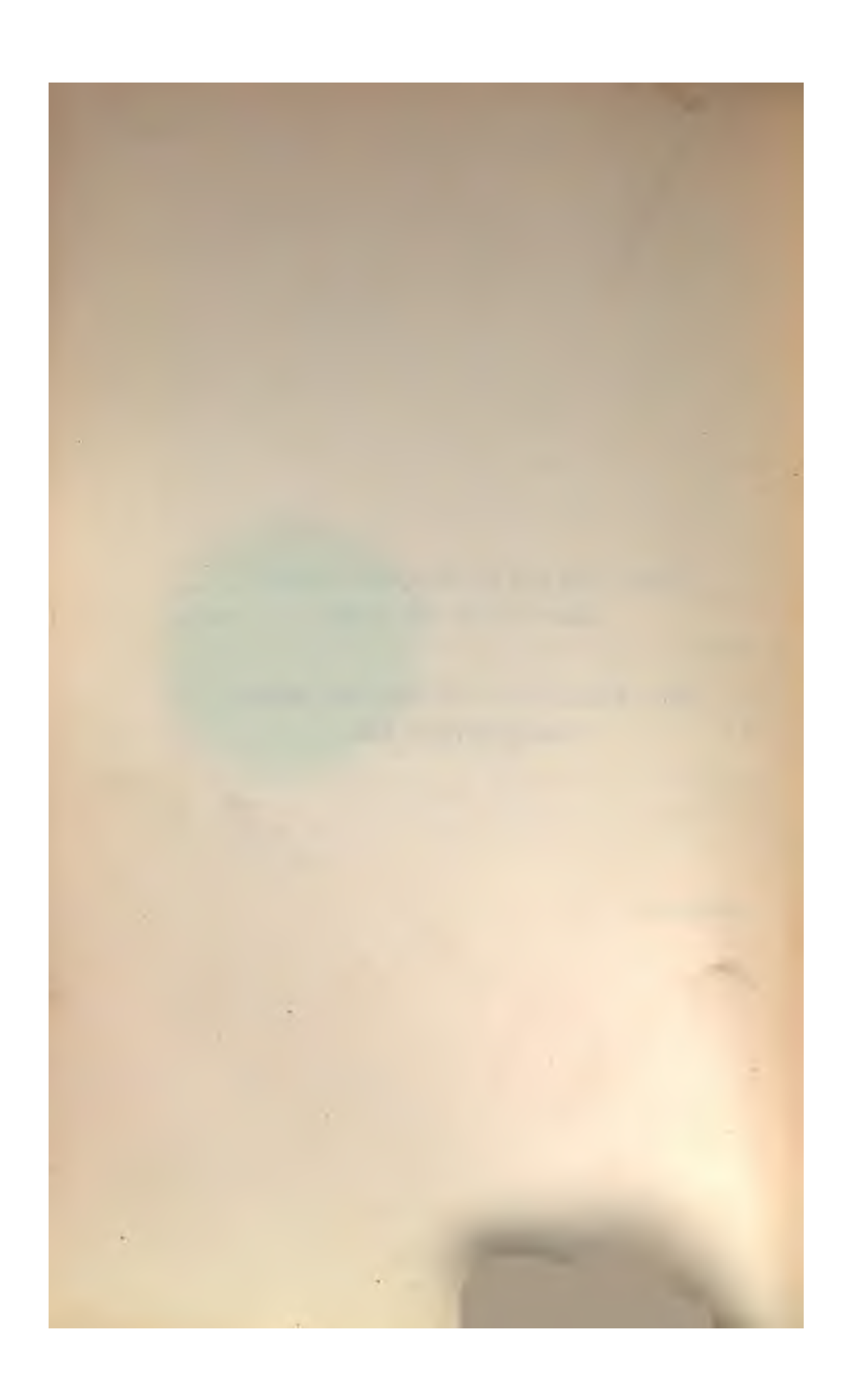
Meine a. a. O. geschilderten Versuche beweisen zwingend, dass es sich bei jenem grundlegenden Versuche nur um Adsorptionsverbindungen zwischen Silberhaloiden und Silber handeln kann und jener Deutung fügen sich auch die andern Darstellungsmethoden der Photosalze.

Nach dieser Vorbemerkung überlasse ich das Wort Carey Lea selbst. Die mir notwendig erscheinenden Anmerkungen und Hinweise auf die Literatur habe ich als Fussnoten dem Texte folgen lassen.

Der Herausgeber.

Über rotes und Purpur-Silber-Chlorid, Silber-Bromid und Jodid.

Über Heliochromie und über das latente photographische Bild.



I. Teil.

In dieser Reihe von Abhandlungen soll es meine Aufgabe sein zu beweisen:

1. Dass Chlor, Brom und Jod fähig sind, mit Silber Verbindungen einzugehen, welche verschiedene und schöne Färbungen zeigen, und zwar: Pfirsichblütenfarben, rosa, purpur und schwarz; dass diese Verbindungen (ausgenommen unter dem Einflusse von Licht) grosse Beständigkeit besitzen; dass dieselben auf rein chemischem Wege und bei völliger Abwesenheit von Licht erhalten werden können.

2. Dass von den genannten Substanzen das rote Chlorid die Tendenz besitzt, die Farben wiederzugeben. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der Stoff in der unendlich dünnen Schicht, welche Becquerel, Niepce de St. Victor, Poitevin[1]) und andere bei ihren Experimenten über Heliochromie erhalten haben, eben das rote Chlorid war.

3. Dass diese Substanzen, welche auf chemischem Wege darstellbar sind, dasjenige Material darstellen, aus welchem das latente oder unsichtbare photographische Bild besteht, dass diese Stoffe jetzt im chemischen Laboratorium in jeder gewünschten Menge ohne die Hilfe des Lichtes dargestellt werden können. Sie bilden auch einen Teil des sichtbaren Bildes, welches durch die Einwirkung des Lichtes auf Silberhaloide entsteht.

---

[1]) Eine gute Zusammenstellung über diese Forschungen findet sich in: Zenker, Lehrbuch der Photochromie. Neu herausgegeben von B. Schwalbe; Braunschweig, bei Fr. Vieweg & Sohn 1900.

Seit mehr als einem Menschenalter war die Natur des latenten photographischen Bildes, welches die Grundlage für die Entwicklung bietet, eine Streitfrage.[2])

Zwei Theorien wurden über dasselbe gebildet. Nach der einen ist die erste Lichtwirkung eine einfach physikalische, welche die Elemente des Silberhaloids vorbereitet, um bei der Entwicklung gespalten zu werden; in der Art, dass ein Reduktionsmittel die so vorbereiteten Moleküle leichter zum Auseinanderfallen bringt.

Nach der andern Theorie besteht das unsichtbare Bild aus einem Subsalze (Subchlorid usw.).

Beobachtungen, welche ich vor vielen Jahren veröffentlichte, führten mich zu der Annahme, dass die erste der beiden genannten Theorien die richtige sei. Erfahrungen der letzten Jahre konnte ich aber mit dieser Theorie nicht mehr vereinbaren. Andererseits steht die Theorie, dass das latente Bild aus einem Subsalze bestehe, mit bestimmten Tatsachen in völligem Widerspruche. Silbersubchlorid ist z. B. eine unbeständige Verbindung,[3]) welche durch sehr verdünnte Salpetersäure rasch zerstört wird. Ich habe aber auf Silberchlorid ein latentes Bild erzeugt, welches ich nach 5 minutenlanger Einwirkung von starker Salpetersäure (1,36 spez. Gew.) ohne Schwierigkeit entwickeln konnte, ebenso mit Silberbromid. Selbstverständlich können demnach diese Bilder, welche der Einwirkung von so starker Salpetersäure widerstanden, nicht aus Silbersubchlorid oder Subbromid bestehen, da diese von der Säure zerstört worden wären.

In dem Bestreben, eine zufriedenstellende Erklärung über die Natur des latenten Bildes auf Grund genauer chemischer

---

[2]) Eder, Handb. d. Photogr., I. Bd., 3. Aufl., „Photochemie". Halle bei Wilh. Knapp, 1906. S. 277 u. f.

[3]) Diese in völligem Widerspruch zu den Annahmen anderer Autoren stehende Behauptung über einen rein hypothetischen Körper dürfte sich vielleicht dadurch erklären lassen, dass Lea kolloides Silber mit Halogen behandelt und dieses dann für Subhaloid gehalten hätte. Wie ich (Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle bei Knapp, 1907, S. 62 u. f.) nachgewiesen habe, ist die „Korngrösse", oder richtiger gesprochen der Sol- oder Gelzustand von ausschlaggebender Bedeutung bei dem Verhalten des mit den Silberhaloiden verbundenen Silbers gegen Oxydationsmittel.

Experimente geben zu können, habe ich nahezu drei Jahre der Lösung dieser uns nahestehenden Fragen in meinem Laboratorium gewidmet und bin zu dem Schlusse gekommen, dass keine der beiden älteren Ansichten richtig sein kann.

Eine wahrscheinlichere Theorie liesse sich aus den Resultaten einiger Experimente ableiten, welche ich im Jahre 1885 veröffentlichte, wonach die Silbersalze fähig sind, mit gewissen andern Substanzen Verbindungen einzugehen, ähnlich wie die Alaune mit Farbstoffen Lacke bilden.

Wenn ein Silberhaloid bei Gegenwart von gewissen Farbstoffen gefällt wurde, gingen die Körper eine feste Verbindung miteinander ein, und obwohl die Körper in Wasser löslich waren, konnten sie durch Waschen doch nicht mehr entfernt werden. Es bildeten sich sogar ziemlich beständige Verbindungen, obwohl die Quantität des Farbstoffes im Verhältnis zur Silbermenge sehr gering war; jedenfalls viel zu gering, um auf eine stöchiometrische Zusammensetzung schliessen zu lassen.

Nun glaube ich, dass auf dieselbe Art ein Silberhaloid sich mit einer gewissen Menge seines eigenen Subsalzes verbinden kann, wodurch letzteres seine charakteristische Unbeständigkeit verliert und eine sehr beständige Verbindung bildet.

Es ist jedoch noch eine andere Erklärung möglich. Das Subsalz kann sich mit dem Normalsalz verbinden, jedoch nicht in der eben erwähnten Weise, sondern in stöchiometrischen Verhältnissen, und diese Verbindung mag in dem gewöhnlichem Silberhaloide verteilt sein. Ich war nicht im Stande, eine bestimmte Reaktion zum Beweise dieser beiden Erklärungen aufzufinden, aber das allgemeine Verhalten der Substanz scheint darauf hinzudeuten, dass die erstere der beiden Erklärungen die richtige ist.

Wenn z. B. das rote Chlorid einige Augenblicke mit verdünnter Salpetersäure gekocht wurde, um alles unverbundene Subchlorid zu zerstören, so hat nach mehr als 30 Analysen, die ich vorgenommen, die Menge des zurückgebliebenen Subchlorides nie mehr als 8 oder 9 Prozent betragen. Wenn wir nun diese Menge in Äquivalente umrechnen, so müsste man eine Verbindung von wenigsten 20 Äquivalenten AgCl mit einem Äquivalent Ag_2Cl annehmen, was nicht wahrscheinlich ist.

Wenn wir annehmen, dass diese gefärbten Substanzen, welche von weniger als $^1/_2$ Prozent bis zu 9 Prozent von Subchlorid enthalten, aus einer Verbindung bestehen, worin ein Äquivalent Ag_2Cl auf eine kleine Zahl von Äquivalenten von AgCl kommen, dann wäre es nicht unwahrscheinlich, dass man auch Verbindungen mit grösseren Äquivalentzahlen des Normalhaloides oder auch des Ag_2Cl erhalten könnte; wie ich jedoch bereits erwähnt habe, konnte ich nach sorgfältigem Kochen mit Salpetersäure, um alles unverbundene Subchlorid zu entfernen, nie mehr als 9 Prozent Subchlorid finden; gewöhnlich war der Gehalt noch viel geringer.[4])

Selbst wenn Silberchlorid, -Bromid oder -Jodid nur $^1/_2$ Prozent von dem entsprechenden Subsalze in Verbindung enthalten, werden deren Eigenschaften gewaltig verändert; die Färbung ist eine gänzlich verschiedene und das Verhalten derselben zum Lichte ist ebenfallse in anderes. Ja selbst so geringe Mengen, welche durch die Analyse kaum bestimmbar sind, alterieren schon die Färbung und die Lichtempfindlichkeit.

Eine dieser letzten Formen ist es nun, welche tatsächlich den Stoff gibt, aus welchem das latente Bild besteht. Einen sicheren Beweis dafür werde ich im zweiten Teile dieser Abhandlung geben.

Rotes Silberchlorid.

Von den drei Haloiden ist das Chlorsilber unstreitig das Interessanteste, denn es zeigt tatsächlich Eigenschaften, welche die Heliochromie als ausführbar erscheinen lassen. Ferner ist es die beständigste von allen drei Verbindungen und es zeigt vielleicht die feinsten Farbennuancierungen, obwohl man auch mit Bromid und Jodid schöne Färbungen erzielen kann. — Das Chlorid zeigt alle warmen Tinten vom reinsten Weiss bis zum tiefsten Schwarz durch folgende Gradationen: Weiss, blasses Fleischrot, blasses Rot, Rosa, Kupferrot, Purpurrot, dunkel Chokoladebraun, Schwarz.

---

[4]) Der geringe Gehalt des Silberhaloides an Silber dürfte wohl auch bei der direkten Färbung der Haloidsalze im Lichte das Normale sein, da wenigstens bei Abwesenheit von „chemischen Sensibilisatoren" der Rückstand beim Fixieren gering zu sein pflegt.

Diese Verbindungen lassen sich durch unendlich viele Variationen in der Darstellungsweise erzielen, z. B. durch Chlorierung von metallischem Silber; durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Chlorsilber; durch teilweise Reduzierung von Silberoxyd oder kohlensaurem Silber durch Erhitzung und nachfolgendes Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure; ferner durch Darstellung eines Suboxydes oder eines anderen Subsalzes von Silber und nachfolgende Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure; durch Behandlung des Silbersubchlorides mit Salpetersäure oder einem unterchlorigsauren Alkali usw.; durch Zersetzung irgend eines löslichen Silbersalzes mit Eisen-, Mangan- oder Chromoxydulen usw.; durch Reduzierung von Silbercitrat mittelst Wasserstoff und nachheriges Behandeln mit Salzsäure; durch Behandlung eines löslichen Silbersalzes oder fast jeder Silberlösung mit Pottasche oder Soda und fast allen Reduktionsmitteln, Rohrzucker, Milchzucker, Glukose, Dextrin, Aldehyd, Alkohol usw. und Übersättigung mit Salzsäure. Es gibt fast keine organische, oxydierbare Substanz, welche ich versucht habe, die nicht obige Reaktion gegeben hätte.[5]) Fast jedes Silbersalz, wenn es dem Lichte ausgesetzt, dann mit Salzsäure und darauf mit heisser starker Salpetersäure behandelt wird, gibt diese Verbindung. Fast jede der genannten Klassen gibt eine Reihe von Reaktionen, deren jede wieder endlose Variationen zulässt. Tatsächlich, je mehr diese Verbindungen studiert werden, desto mehr zeigt sich, wie ausgedehnt die Reihe von Reaktionen ist, die alle zur Bildung dieser Verbindungen führen.

Um zu zeigen, wie leicht darstellbar das rote Chlorid ist, will ich folgendes anführen: Wenn frisch gefälltes Silberoxyd einige Augenblicke mit Stärke oder Tragantgummi gemischt und dann mit Salzsäure übergossen wird, ist das Produkt kein weisses, sondern blassrotes Chlorsilber; ja selbst gewöhnliches Mehl mit Silberoxyd gemischt gibt nach kurzer Zeit mit Salzsäure ein fleischrotes Chlorid. Gekochte Stärke oder Tragant

---

[5]) Hierbei spielt der physikalische Zustand des Silbers resp. des Chlorsilbers eine grosse Rolle wie bei allen Adsorptionsverbindungen, worüber ich in meinem Buche „Kolloidchemie und Photographie" Angaben gemacht habe.

bewirken dies noch energischer; am stärksten aber, wenn man die Mischungen während der Reaktion erwärmt.[6])

Obwohl nun rot wahrscheinlich die charakteristischeste Farbe dieser Substanz ist, so dass ich sie kurzweg: Rotes Chlorid nannte, so erscheint dies doch eigentlich nicht die ganz richtige Benennung für eine Substanz, die oft purpurrot, chokoladefarben oder schwarz, zuweilen braun, okerfarbig, mitunter lavendel oder bläulich erscheint, und welche wahrscheinlich fähig ist, alle Farben des Spektrums zu zeigen.

Wenn ich diese Substanz: Silberchlorid-Subchlorid nennen wollte, müsste man daraus eine bestimmte chemische Formel ableiten können, was aber, wie ich bereits erwähnt habe, sehr unsicher wäre, jedenfalls nicht sicher genug, um diese Benennung zu rechtfertigen. Da nun diese Substanzen bisher nur in dem unreinen Zustande beobachtet werden konnten, wie sie durch die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber usw. erzeugt werden, dürfte es passender sein, dieselben einfach: Photosalze[7]) zu nennen, und zwar Photochlorid, Photobromid und Photojodid statt rotes oder gefärbtes Chlorid usw., um damit der Unexaktheit auszuweichen, dass man eine Substanz „rot" nennt, welche alle möglichen anderen Farben zeigt.

Photochlorid durch Einwirkung von unterchlorigsauren Alkalien.

Schwarzes oder schwarz-purpurnes Chlorid wird leicht erhalten, wenn man ein unterchlorigsaures Alkali auf fein ver teiltes Silber einwirken lässt, wie man dieses durch Reduktion auf nassem Wege erhält.[8]) Man kann zu diesem Zwecke das gewöhnliche unterchlorigsaure Natron des Handels verwenden. Man giesst die Flüssigkeit über das Silber und nach einigen

[6]) Gerade bei diesen Reduktionsmitteln, die zugleich als „Schutzkolloide" fungieren können, tritt das in der vorigen Note gesagte hervor: es entsteht hier kolloides Silber, welches sekundär das Photochlorid liefert.

[7]) Diese Benennungen sind in der Photochemie allgemein akzeptiert worden.

[8]) Die Art des reduzierten Silbers ist von grosser Bedeutung. Je dunkler gefärbt das Silber erscheint, desto mehr nähert es sich im allgemeinen dem Gelzustande und um so grösser ist seine Adsorptionsfähigkeit, während das hellgraue Silber jene Reaktionen entweder gar nicht oder wenigstens schwächer zeigt.

Minuten ersetzt man die Lösung durch frische; nach einer oder zwei Stunden wird wieder die Flüssigkeit erneuert, welche man nun, um der vollständigen Einwirkung sicher zu sein, eine halbe Stunde stehen lässt. Das Produkt ist nicht immer gleich gefärbt, mitunter ist es schwarz, öfter jedoch purpurschwarz. Wenn die Umwandlung vollständig war, wird eine Behandlung mit starker Salpetersäure (von 1,36 spez. Gew.) kein metallisches Silber mehr auflösen können. Diese Reaktion ist insofern wichtig, als sie nicht nur zeigt, dass kein freies Silber vorhanden ist, sondern dass die Substanz kein ungebundenes Subchlorid enthält, denn dieses würde von der Säure sofort zersetzt und gelöst werden.

Der Vorgang scheint in folgender Weise zu verlaufen: Vorerst bildet sich Subchlorid, von dem ein Teil in normales Chlorid übergeführt wird, das sich jedoch sofort mit Subchlorid vereinigt und dieses damit der weiteren Einwirkung des unterchlorigsauren Salzes entzieht; dieser Vorgang setzt sich fort, bis ein Gleichgewicht hergestellt worden ist, und weder freies Silber, noch überschüssiges Subchlorid mehr vorhanden ist, was sich durch Salpetersäure leicht konstatieren lässt. Unterchlorigsaure Alkalien wirken sehr rasch und energisch auf Subchlorid ein, sehr langsam und schwach jedoch auf eine Verbindung desselben mit Chlorid. Erst nach vielen Tagen zeigt sich in letzterem Falle eine nachweisbare Verminderung des Subchlorides.

Bei fortgesetzter Behandlung der Verbindung mit heisser starker Salpetersäure werden die charakteristischen Eigenschaften vernichtet. Die Dauer ist sehr verschieden. Eine Probe brauchte 25 stündige Erhitzung mit Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. im Wasserbade von 212° F., (= 100° C.) um sie wieder in das normale weisse Chlorid umzuwandeln. Wenn man nun bedenkt, dass kalte verdünnte Salpetersäure frisch bereitetes Silberchlorür unmittelbar zerstört,[9]) so muss die oben erwähnte Widerstandsfähigkeit bei Kochhitze gegen starke Säure als sehr bemerkenswert bezeichnet werden.

Wenn das rote oder Photochlorid mit Hilfe von Eisen-

[9]) Vergl. Fussnote 3.

oxydul oder dessen Salzen dargestellt wird, ziehe ich vor, das Endprodukt mit verdünnter Salzsäure zu kochen, um die letzten Reste von Eisen daraus wieder zu entfernen, vorher aber behandle ich es mit heisser verdünnter Salpetersäure, um freies Silber und ungebundenes Subchlorid zu beseitigen. Das Photochlorid widersteht zuweilen sogar einige Zeit der Einwirkung von kochendem Königswasser.

Wird das Photochlorid vor Licht geschützt, so ist es vollkommen beständig. Proben, welche ich 18 Monate stehen habe, scheinen ganz unverändert zu sein.

Wenn man die Verbindung mit Ammoniak behandelt, wird sie viel langsamer davon angegriffen als das reine Chlorid, denn Ammoniak vermag nur letzteres zu lösen, die Verbindung muss daher erst auseinanderfallen, und Ammoniak bewirkt dies nur sehr langsam.[10]) Die erste Wirkung desselben ist, die Farbe von rot oder purpur in eine grünlich-schwarze zu verwandeln und dann langsam das darin enthaltene Chlorid zu lösen. Hierzu sind aber, selbst bei einem grossen Überschusse von Ammoniak, viele Stunden nötig. Wenn man während der Dauer dieser Reaktion das Ammoniak weggiesst und durch Salpetersäure ersetzt, so erscheint sofort wieder die ursprüngliche Farbe. Wenn dies lange genug fortgesetzt wird, bleibt endlich nur Silber zurück, welches sich in der Salpetersäure aufflöst; bei kürzerer Behandlung mit Salpetersäure bleibt ein schwarzer Niederschlag von dunklem Chlorid gemischt mit metallischem Silber. Da nun das erstere in jeder Säure unlöslich ist, so hat eine ähnliche Reaktion zu merkwürdigen Schlüssen geführt, wenn Chlorsilber, welches dem Lichte ausgesetzt war, mit Ammoniak behandelt wurde. Sogar eine Theorie wurde darauf gegründet, welche einen passiven Zustand des Silbers voraussetzte. Dieses passive Silber ist aber nichts anderes als einfach: schwarzes Chlorid.

Eine Probe von purpurschwarzem Chlorid wurde mit warmem, starkem Königswasser behandelt, bis es weiss geworden, d. h. bis das Subsalz in Chlorid verwandelt war.

[10]) Die schwerere Löslichkeit belichteter Silberhaloide gegenüber den unbelichteten in Ammoniak ist später mehrfach bestätigt werden; von Englisch, Eder und Lüppo-Cramer. (L.-C. „Photogr. Probleme“ S. 83.)

Bei dieser Behandlung haben 2565 Gramm Photochlorid um 9 Milligramm an Gewicht zugenommen, was einem Gehalt von 2—2 1/2 Prozent an Subchlorid entspricht oder genauer angegeben in Prozenten:

Subchlorid	2.49
Normalchlorid	97.51.

Man darf dies keineswegs als Norm für eine konstante Zusammensetzung nehmen.[11]) Das Verhältnis des Subchlorids variiert innerhalb bestimmter Grenzen, nicht nur nach der Methode der Darstellung, sondern auch ganz unabhängig von derselben.

Eine andere Probe von schwarzem Chlorid, welches mit unterchlorigsaurem Alkali dargestellt wurde, ergab nach obiger Berechnung einen Gehalt von weniger als 1/2 Prozent an Subchlorid.

Photochlorid durch Reduktion von Normalchlorid.

Dies ist eine vortreffliche Methode, um rotes Chlorid darzustellen. Zu diesem Zwecke wird das weisse Chlorsilber in Ammoniak gelöst und Eisenvitriol zugesetzt, wodurch ein tiefschwarzer Niederschlag entsteht. Nach einer Minute langem Stehen wird die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis sie eine deutliche saure Reaktion zeigt.[12])

Der Niederschlag wird nun durch Dekantieren gut gewaschen, dann mit verdünnter Salpetersäure und nach Entfernung derselben mit verdünnter Salzsäure. gekocht, welch letztere natürlich ebenso wie die anderen Säuren gut ausgewaschen werden muss.

---

[11]) Mit Recht bemerkt Heyer (Untersuchungen über d. hypothet. Silbersubchlorid. Inaug.-Diss. Leipzig 1902, S. 37), dass eine solche Analyse, Erhitzen mit Königswasser, bis alles weiss ist und vorher wie nachher Wägen, ja doch immer nur das Verhältnis des Gesamtsilbers zum Chlor ergebe.

[12]) Bei meiner Nachprüfung dieser Darstellungsmethode verwendete ich folgende Verhältnisse: Das aus 10 g $AgNO_3$ mit NaCl ausgefällte AgCl wurde in 70 ccm NH_3 (sp. Gew. 0,91) gelöst und dann 50 g Ferrosulfat in 150 Wasser zugegeben und nach 15 Minuten zunächst mit Schwefelsäure angesäuert, wonach sich ein ziegelrotes Photochlorid zeigte. Dieses gab an konz. HNO_3 gar kein Silber ab; das ganze reduzierte Silber war also als Photochlorid vorhanden.

Das Produkt, welches man auf diese Weise erhält, ist zuweilen von merkwürdiger Schönheit. Man könnte es für metallisches Kupfer halten, und mitunter besitzt es eine so reiche und glänzende Farbe wie das mittelst Elektrizität niedergeschlagene Kupfer. Jedermann kennt die brillante Farbe des auf solche Weise gefällten Kupfers und ich habe Proben von Silbersalz erhalten, die dieser Farbe durchaus ähnlich waren.

Die Schönheit der Farbe hängt übrigens von der Sorgfalt ab, mit welcher erst jede Spur von Eisen weggewaschen wird. Das Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sollte daher so lange fortgesetzt werden, bis nach dem Waschen eine erneute Behandlung mit derselben kein Eisen mehr auszuziehen vermag, was man daran erkennt, dass die Säure farblos bleibt, wenn man eine Probe derselben mit Rhodankali versetzt.

Anstatt Chlorsilber in Ammoniak zu lösen, kann man jedes andere beliebige Silbersalz hierzu nehmen und auf die beschriebene Weise mit Eisenvitriol reduzieren. In diesem Falle muss jedoch nach der Reduktion Salzsäure statt Schwefelsäure verwendet werden. Diese einfache Reaktion gestattet eine endlose Reihe von Methoden. Die Säure, mit welcher das Silber ursprünglich verbunden war, scheint nicht ohne Einfluss auf den Gang der Reaktion zu sein. In einigen Fällen, z. B. bei arsensaurem und molybdänsaurem Salze, scheint die Wirkung von farbigem Lichte auf das rote Chlorsilber einigermassen modifiziert. In Betreff der leichten Reduzierbarkeit erscheint das phosphorsaure Silber besonders geeignet für die beschriebene Reaktion.

Photochlorid durch teilweise Reduktion von Oxyd durch Erhitzung und Behandlung mit Salzsäure.

Diese Art der Reduktion besitzt den Vorteil, dass alle Beimischung fremder Substanzen vermieden wird, deren letzte Spuren sehr schwer zu beseitigen sind und deren Vorhandensein auf die Farbe einen so grossen Einfluss ausübt, dass sie ausser Verhältnis zu ihrer Quantität zu stehen scheint. Da durch einfache Reduktion von Oxyden erhaltene Chlorid i daher von besonderer Schönheit. Die Töne gehen vom Bla

rot und Kupferrot bis zu einer Farbe, die eher dem gebrannten Karmin ähnlich ist.

Die Hitze kann auf zweierlei Art angewendet werden; entweder man erhält das Oxyd lange Zeit bei 100° C. oder man erzielt die Reduktion auf trocknem Wege durch Rösten.

Bei langsamer Erwärmung muss man Sorge tragen, dass sich kein Silberkarbonat bildet, was sehr leicht geschieht. Dies ist ein Übelstand, denn das kohlensaure Silber gibt dann weisses Chlorid, welches sich wieder mit dem andern verbindet. Wenn der Prozess in einem Gasofen vorgenommen wird, ist dieser Übelstand besonders auffallend wahrzunehmen. Ich habe bei solcher Gelegenheit auf dem Oxyde in wenigen Stunden einen Überzug von gelbem Carbonate entstehen sehen. (Manche Oxyde, welche längere Zeit stehen, brausen sogar stark auf, wenn sie mit einer Säure in Berührung kommen.) Die Methode ist daher unsicher, da sie zuweilen stark gefärbte Produkte gibt, mitunter aber nur ganz blassrote.

Das Oxyd kann in einer flachen Porzellanschale geröstet werden. Bei sehr mässiger Hitze verändert es die Farbe von braun bis schwarz. Wenn diese erreicht ist, und bevor eine Reduktion zu grauer Farbe eintritt, muss das Oxyd mit Salzsäure behandelt werden. Wenn dies nach dem Erkalten in derselben Schale geschehen ist, und ohne die äussere Form zu zerstören, so wird man einen merkwürdigen Wechsel von Farbentönen beobachten können, der von der ungleichen Hitze herrührt, welche auf verschiedene Teile des Oxydes eingewirkt hat.

Kohlensaures Silber kann geröstet werden, wie das Silberoxyd und gibt ein ähnliches Produkt. Durch die Hitze wechselt seine Farbe von gelb bis schwarz; es ist wahrscheinlich, dass die Kohlensäure bei einer niedrigeren Temperatur ausgetrieben wird, als das Oxyd zu Silber reduziert wird, und dass mit ihr schon ein Teil des Sauerstoffes entweicht. Der Rückstand wird durch Chlorwasserstoff in dunkelrotes Chlorid verwandelt.

Einwirkung verschiedener Metalloxyde auf Silberoxyd.

Wenn wir Eisenoxydul mit Kalihydrat fällen und zu diesem Silberoxyd hinzufügen oder, was dasselbe ist, wenn wir zu Eisenvitriol Kalilauge im Überschusse geben und darüber eine Silbernitratlösung giessen, so wird das durch das Alkali frei gewordene Oxyd teilweise durch das Eisenoxydul reduziert und bei folgender Behandlung mit Salzsäure in rotes Chlorid umgewandelt, dessen Farbe innerhalb gewisser Grenzen von der mehr oder minder weit getriebenen Reduktion des Silberoxydes abhängt.

Eine ähnliche Reaktion erhalten wir, wenn schwefelsaures Manganoxydul mit einem Überschusse von Alkali behandelt und dann Silberlösung hinzugefügt wird. Diese Reaktion ist jedoch viel schwächer und es ist hierzu Erwärmung erforderlich.

Mit Chromoxydul ist die Reaktion noch schwächer, aber sehr auffällig. Mit Cobaltoxydul ist sie ohne Erhitzung kaum wahrnehmbar und erfordert sehr lange Zeit.

Einwirkung von Eisenchlorid auf metallisches Silber.

Es ist eine lange bekannte Tatsache, dass Silber durch Eisenchlorid geschwärzt wird, und in den Lehrbüchern wird diese Methode angegeben, um Subchlorid zu erhalten; hierzu ist sie aber ganz ungeeignet.

Eisenchlorid wirkt auf Silber ähnlich wie unterchlorigsaures Natron, aber langsamer. Mit letzterem ist die Reaktion in wenigen Stunden beendigt, oft schon nach einer Stunde oder noch weniger; mit Eisenchlorid hingegen sind ein oder zwei Tage erforderlich, bevor das Produkt aufhört, mit heisser verdünnter Salpetersäure Silber zu zeigen. In beiden Fällen aber scheint die Reaktion insofern gleichartig zu sein, dass kein Subchlorid schliesslich mehr übrig bleibt, welches nicht an Normalchlorid gebunden ist.

Das Produkt ist tief purpurschwarz gefärbt, wenn die Einwirkung in der Kälte erfolgt. Wenn Hitze mehrere Stunden lang angewendet wird, kann das Eisenchlorid das Purpur-

salz soweit angreifen, dass es nach und nach in weisses Chlorid verwandelt wird. Mit einer starken Lösung in Überschuss, welche durch 60 Stunden bei oder nahe bei 212° F. (100° C.) erhalten wurde, wechselte die Farbe zuerst bis blassrot und schliesslich bis zu einem schmutzigrötlichen Grau. Reines Weiss kann man nur mit Königswasser erzielen.

Um nun den Gang der Reaktion genauer beobachten zu können, liess ich eine konzentrierte Lösung von Eisenchlorid vier Minuten lang auf durch Fällung erhaltenes sehr feinpulveriges Silber wirken, welche ich dann nach weiteren vier Minuten durch eine neue Lösung ersetzte.

Die Analyse zeigte nun, dass in diesem Stadium der Wirkung die Substanz folgende Grundstoffe enthielt:

Silber (bestimmt)	76.07
Chlor (durch Differenz)	23.93.

Wenn wir nun annehmen, dass alles Silber mit Chlor verbunden war, so würde die Substanz folgende Zusammensetzung haben:

$AgCl$	92.49
Ag_2Cl	7.51
	100.00

Dies ist aber wahrscheinlich nicht der Fall; es war gewiss etwas freies Silber vorhanden, und daraus würde sich selbstverständlich eine geringere Menge von Subchlorid ergeben.

Eine andere Probe, welche wiederholt mit heisser Säure behandelt wurde, um jede Spur von freiem Silber zu entfernen, enthielt nach der Analyse 1.52 Prozent Subchlorid von Purpurfarbe. Noch eine andere ähnlich behandelte Probe enthielt jedoch 7.3 Prozent an Chlorid.

Wirkung von Salpetersäure auf Silbersubchlorid.

Wenn frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersubchlorid mit Salpetersäure behandelt wird, entsteht ein scharfes Aufbrausen und es entweichen rote Dämpfe von Untersalpetersäure; dabei entsteht sofort die rote Färbung des Photochlorides und die Reaktion ist beendigt. Diese Entstehung von rotem

und nicht von weissem Chlorid ist ganz folgerichtig, denn wenn Chlorsilber bei Gegenwart von Subchlorid gebildet wird, tritt immer eine verhältnismässige Verbindung beider ein.[13])

Diese Reaktion ist in folgender Hinsicht interessant: Das zuerst gebildete Chlorsilber befindet sich im Momente der Entstehung mit all' dem noch unveränderten Subchlorid zusammen und geht sofort eine Verbindung mit der entsprechenden Menge desselben ein, welche Menge dadurch vor der Einwirkung der Salpetersäure geschützt wird, bis kein ungebundenes Subchlorid mehr vorhanden ist. Man sollte also daraus schliessen, dass man auf diese Art eine Doppelverbindung erhalten würde, welche die grösste Menge an Subchlorid enthält; die Analyse verschiedener Versuche hat aber höchst ungleiche Ergebnisse gezeigt. Eine Probe enthielt 8.62 Prozent Subchlorid, eine andere 6.56 Prozent und eine dritte nur 1.96 Prozent. Die Analyse konnte daher nur die Grenze feststellen, innerhalb welcher eine Kombination beider Salze stattfindet. Die Menge des Subchlorides, welche nach der Behandlung mit Salpetersäure vorhanden ist, hängt teilweise von der Stärke der Säure ab, und von der Zeit, durch welche dieselbe einwirken konnte, aber bis zu einem gewissen Grade auch von dem Unterschiede in dem Widerstande, den die Substanz selbst bietet. Die oben angeführten drei Proben wechseln zwischen rosa und purpur.

Die Farbe einer jeden derartigen Verbindung wird immer aufgehellt im Tone, wenn ihr durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure nach und nach Subchlorid entzogen wird. Es wurde jedoch bei verschiedenen Proben, welche nach verschiedenen Methoden dargestellt waren, gefunden, dass die dunkelste Farbe durchaus nicht auch das meiste Subchlorid enthalten musste.

Silberchlorür, welches mit unterchlorigsaurem Natron behandelt wurde, zeigt ein purpurnes Photochlorid; eine so behandelte Probe wies aber nur 2.57 Prozent an Subchlorid auf.

---

[13]) Auch hier ist durch nichts bewiesen, dass ausser Silber noch ein leicht lösliches „Subchlorid“ vorhanden ist; vergl. Fussnote 3.

Wirkung von Kupferchlorid auf Silber.

Wenn metallisches Silber dem Einflusse entweder von Chlorkupfer ausgesetzt ist, oder was dasselbe ist, einer Mischung von Kupfervitriol und Salmiak, so tritt eine Reaktion ein, welche derjenigen mit Eisenchlorid sehr ähnlich ist, aber sie ist energischer und das erhaltene Produkt neigt zu lichteren Tönen, obwohl auch hierin eine grosse Verschiedenheit zu finden ist. Wie beim Eisenchlorid wird in den Lehrbüchern auch die Einwirkung von Kupferchlorid als Mittel angegeben, um Silberchlorür zu erzeugen, dieses ist aber hierzu ebensowenig geeignet als jenes.

Um rotes Photochlorid darzustellen, ist das Kupferchlorid nicht zu empfehlen, denn dieses Salz ist sehr schwierig vollständig aus dem Niederschlage auszuwaschen.

Eine analysierte Probe zeigte weisses Chlorid mit einem Gehalte von 6.28 Prozent an Subchlorid.

Wirkung von Chlorüren auf Silberlösungen.

Kupferchlorür. Wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Silbernitrat über Kupferchlorür giesst, entsteht ein voluminöser schwarzer Niederschlag, welcher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure rot gefärbt wird, während die Säure demselben nur wenig oder gar kein Silber entzieht.

Eisenchlorür. Wenn man Silbernitrat in einem kleinen Überschusse von Ammoniak löst und diese Lösung in eine konzentrierte Lösung von Eisenchlorür giesst, entsteht ein Niederschlag, welcher mitunter grau, oft auch olivenfarben ist. Durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sich die Farbe jedoch zu purpurbraun und wird noch viel lebhafter durch nachheriges Kochen mit verdünter Salpetersäure. Ein derartiger Niederschlag enthielt 4.26 Prozent Subchlorid.

Photochloride durch die Einwirkung von Wasserstoff.

Wenn Wasserstoffgas bei 100° C. über zitronensaures Silber geleitet wird (wie bei Wöhler's Prozess), entsteht ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver, welches aus zitronensaurem Silberoxydul, metallischem Silber und vielleicht noch aus anderen Substanzen besteht. Wenn man nun diesen Niederschlag mit Salzsäure und nachher mit Salpetersäure behandelt, so entsteht daraus Photochlorid, dessen charakteristische Farbe mitunter schon bei der Behandlung mit HCl wahrzunehmen ist. Aber häufiger noch hat nach der Einwirkung der Salzsäure der Niederschlag nur das Aussehen von Silber, welches auf nassem Wege gefällt wurde, und die charakteristische rote Farbe erscheint erst nach der Behandlung mit Salpetersäure. Sogar kalte, verdünnte Säure wird nach einigen Stunden das rote Chlorid isolieren, während kochende Säure dies sofort bewirkt.

Die Farbe ist schön Purpurrot. Eine Analyse zeigte normales Chlorid mit 3.11 Prozent Subchlorid.

Photochlorid durch Einwirkung von Alkalien und oxydierbaren organischen Substanzen.

Es gibt wohl keine bessere Methode um Photochlorid darzustellen, als die gemeinsame Wirkung von Alkali und organischen Substanzen auf ein Silbersalz. Milchzucker, Dextrin und Aldehyd geben vorzugsweise gute Resultate. Milchzucker wirkt sehr rasch; Dextrin[14]) langsam. Andere Substanzen, welche ich mit Alkali versucht habe, um Photochloride darzustellen, waren Gummiarabikum, Tannin, Gallussäure, Manna, Glyzerin, Alkohol, Karbolsäure usw. Die Zahl der hierzu verwendbaren Stoffe scheint unendlich zu sein.

---

[14]) Hier sehen wir bereits das Dextrin als Reduktionsmittel verwendet, welches wegen seiner Wirkung als Schutzkolloid ein so vortreffliches Mittel zur Darstellung von kolloidem Silber bildet. Wohl nur deswegen sind die in diesem Abschnitt angegebenen Methoden zur Darstellungsmethode von Photochlorid so besonders gut, weil das Silber in ausgesprochen kolloider Form reduziert wird.

Wenn die Reaktion ihren Höhepunkt erreicht hat, was bei Milchzucker in weniger als einer Minute, bei Dextrin in einer halben Stunde eintritt, setzt man Salzsäure zu, wobei der Niederschlag sofort die Farbe wechselt, aber er zeigt die Farbe doch erst nach der Behandlung mit Salpetersäure; das beste Resultat erhält man, wenn der Niederschlag nach der Behandlung mit Salzsäure einen reichen nussbraunen Ton zeigt, welcher durch Einwirkung der Salpetersäure in einen satten Purpurton bis zur Farbe des gebrannten Carmins übergeht, wenn Milchzucker, Dextrin oder Aldehyd als Reduktionsmittel angewendet wurden. Wenn das verwendete Silbersalz Chlorsilber war, ist natürlich die Behandlung mit Salzsäure überflüssig und kann weggelassen werden.

Eine Probe welche aus Silbernitrat mit Kalihydrat und Dextrin hergestellt war, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 2.26 Prozent an Subchlorid, eine andere mit Milchzucker und Kalilauge erzeugte Probe enthielt nur 0.34 Prozent.

Wie in den vorher angegebenen Fällen sind diese Analysen nützlich, um die ausserordentliche Verschiedenheit jener Substanz zu zeigen und zugleich, um die Grenzen des Gehaltes der Doppelverbindung an Subchlorid annähernd festzustellen.

Andere Reaktionen, welche die Bildung von Photochlorid bewirken.

Ich will hier noch einige Prozesse anführen, die zeigen sollen, wie mannigfaltig die Wege sind, auf welchen dieses Produkt dargestellt werden kann.

Eine interessante Reaktion ist die folgende: Wenn man eine konzertrierte Lösung von Eisenvitriol mit Salzsäure stark sauer macht und dann eine Lösung von Silbernitrat hinzufügt, wird das Silber als weisses Chlorid gefällt; wenn aber zur Silberlösung erst soviel Ammoniak zugesetzt wird, gerade genug, um den Niederschlag wieder zu lösen, aber jedenfalls nicht so viel, um die Salzsäure im Eisenvitriol zu neutralisieren, dann fällt beim Eingiessen der Silberlösung rotes Chlorid aus. So dargestellt hat es im Anfange eine matte Purpurfarbe, aber nach der Reinigung, wie ich sie oben beschrieben, erhält man

auf diese Weise ein gutes Produkt. Diese Methode führt aber kaum zu der schönen Kupferfarbe, welche man erhält, wenn man Silberchlorid in Ammoniak löst, dann Eisenvitriol zusetzt und mit verdünnter Schwefelsäure wäscht.

Der Farbenton, welcher mit allen diesen Methoden erzielt wird, ist jedenfalls insofern interessant, als derselbe, wie ich bereits erwähnt habe, von Einfluss auf die Wirkung ist, welche das Spektrum auf die Verbindung ausübt.

Oxalsaures Eisenoxydulkali. Dieser jetzt sehr wohl bekannte Entwickler, welchen ich vor vielen Jahren angab, schlägt aus dem Silbernitrat ein schwarzes Pulver nieder; dieser Niederschlag ändert bei Zusatz von Salzsäure kaum die Farbe; wenn er aber gewaschen und mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird, wechselt er die Farbe sofort zu einem satten Purpurtone.

Pyrogallol ist auch fähig, die Bildung von Photochlorid zu bewirken. Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in eine mit Salzsäure stark sauer gemachte Pyrogallollösung giesst, und zwar in solchem Verhältnis, dass die bereits gemischten Lösungen noch sehr sauer reagieren, so fällt ein graues Pulver aus, welches nach dem Waschen und Behandeln mit heisser verdünnter Salpetersäure eine schöne blassrote Farbe annimmt.

Eisenoxydul differiert gewaltig in seiner Wirkung auf Silberlösungen gegen schwefelsaures Eisenoxydul. Eine Silbernitratlösung zu einer Eisenvitriollösung hinzugefügt, gibt einen grauen Niederschlag von metallischem Silber. Wenn jedoch dem Eisenvitriol vor dem Silbernitrat erst Kali oder Natron zugesetzt wird, und schliesslich Salzsäure, so wird das rote Chlorid in grosser Menge gefällt. Diese Reaktion ist derjenigen sehr ähnlich, welche ich oben beschrieben habe, wonach eine ammoniakalische Lösung von Silber einer Eisenvitriollösung zugesetzt wird.[15])

Zur selben Klasse von Reaktionen gehört auch folgende:

---

[15]) Die alkalischen Lösungen resp. das isolierte Eisenoxydul reduzieren wieder ein Silber, dass sich mehr dem Gelzustande nähert als das durch Eisenvitriol niedergeschlagene Metall.

Kohlensaures Silber mit einem Überschusse von kohlensaurem Natron wird einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugesetzt und nach einigen Minuten wird Salzsäure im Überschusse hinzugefügt; das Silber wird dadurch in das rote Chlorid verwandelt.

Es schien mir möglich, dass selbst metallisches Silber im Stande sein würde, Chlorsilber zu reduzieren; und ich machte das Experiment auf folgende Weise: Frisch gefälltes und noch feuchtes Chlorid wurde innig mit metallischem Silber in feinem Pulver und etwas Wasser vermengt; dieses Gemenge wurde nun erhitzt, bis das Wasser kochte und dann wurde Salpetersäure zugesetzt. Nachdem die Reaktion vorüber war, hatte das Chlorid eine tief rötliche Farbe angenommen. Eine ähnliche Wirkung erzielt man auch in der Kälte, ohne zu kochen, aber die Farbe ist viel blasser.[16])

---

[16]) Dies ist das in der Vorbemerkung als ausschlaggebend bezeichnete Experiment. Wie ich schon dort erwähnte, ist dieser fundamental wichtige Versuch in der späteren Literatur unbeachtet geblieben. Erst Günther hat das Experiment anscheinend unabhängig von Lea wieder aufgefunden. (Ludwig Günther, „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber". Separatabdruck aus d. Abhandl. d. naturhist. Gesellsch. Nürnberg, Bd. XV, 1904, S. 26.) Diese Dissertation von Günther ist ein Teil einer von Baur und Günther gemeinsam ausgeführten Arbeit, die auszugsweise in der Zeitschr. f. physikal. Chemie, XLV 5, S. 613 veröffentlicht wurde. Vergl. auch die Abhandlung von Baur „Über das farbenempfindliche Chlorsilber" in Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1904, S. 609.

Günther erwähnt zwar Lea in jener Beziehung nicht, zitiert aber schon eine viel ältere Vermutung von Niepce de St. Victor (Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Braunschweig 1900 S. 75), dass man bei der Photochromie „vielleicht" günstige Resultate erhalten könne, wenn man dem Chlorsilber „gepulvertes Silber" beimischte. — Auch in Eder's „Photochemie" (III. Aufl., Halle 1906, S. 223) wird nur Günther, nicht Carey Lea, als Autor jenes Versuches angeführt. — Dass es bei dieser Anfärbung des Chlorsilbers mit Silber lediglich auf das physikalische Gefüge der Komponenten ankommt, wie ich dieses in meinen Studien über die Photohaloide beschrieben habe, geht auch schon aus einem Versuche von Heyer (s. dessen Arbeit, zitiert in Fussnote 11) hervor. Dieser versuchte nach Analogie der Darstellung des Silberfluorürs nach Guntz die gleiche Bereitungsmethode von Ag_2Cl aus $AgCl + Ag$. Er erwärmte mehrere Stunden lang $AgCl + Ag$ mit Wasser bei Lichtausschluss, ebenso eine Lösung von AgCl in Ammoniak mit Ag und überschüssigem Chlorsilber. In jedem Falle entstand nur ein Gemenge von weissem Chlorsilber

Ein analoger Vorgang ist der folgende: Wenn ein in einem Tiegel geschmolzenes Stück Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und Zink reduziert wird und die Reduktion unterbrochen wird, bevor alles Chlorsilber reduziert ist, so erscheint dieses, wenn man das gebildete metallische Silber mittelst heisser Salpetersäure entfernt hat, in blassroter Farbe.

Wenn Salzsäure mit metallischem Silber zusammengebracht und dann ein Oxydationsmittel zugesetzt wird, z. B. ein zweifach chromsaures oder ein übermangansaures Salz, so bewirkt dieses sofort die Entstehung von gefärbten Chloriden. Diese habe ich zwar nicht speziell untersucht, aber es unterliegt keinem Zweifel, dass sie ihrer Natur nach identisch mit den vorhergehenden sind. Ebenso wenn man Silber in Berührung bringt mit einem Gemisch von Chlorkalium und chlorsaurem Kali und dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.

Die beschriebenen Reaktionen mögen dartun, unter welch' mannigfaltigen Bedingungen die Photosalze sich bilden. Die meisten der angegebenen Methoden enthalten jede eine ganze Klasse von Reaktionen, welche alle zu demselben Ziele führen und selbst die Klassen können zweifellos noch vielfach erweitert werden.

Fast jede Silberlösung, welche mit irgend einem Reduktionsmittel in Berührung gebracht und dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, gibt Veranlassung zur Entstehung von Photochloriden.

Fast alle Chlorierungsmittel haben auf metallisches Silber denselben Effekt, auch wenn Silber mit irgend einem Oxydationsmittel und Salzsäure in Berührung kommt. Man kann ohne Übertreibung behaupten, dass die Zahl der Reaktionen, welche zur Bildung von Photochlorid führen, weitaus grösser ist als jene, welche die Entstehung von normalem Silberchlorid herbeiführen.

---

mit grauem Silber. Günther erhielt sein vermeintliches Silbersubchlorid durch Zusatz kolloiden Silbers zu der bereits als eine „feine Milch" ausgeflockten Chlorsilber-Suspension und schliesst aus dieser Reaktion (l. c. S. 27), „dass freies Silber neben Chlorsilber nicht beständig ist, sondern sich mit ihm zu Ag_2Cl umsetzt."

Reaktionen des Photochlorides.

Wenn Photochlorid zerstreutem Tageslichte ausgesetzt wird, gehen alle vorhandenen schönen Farbentöne in Purpurfarbe und Purpurschwarz über; die dunkleren Töne werden vom Lichte viel langsamer beeinflusst.

Quecksilberchlorid verändert die Farben fortgesetzt, bis zu einem schmutzigen Weiss.

Quecksilbernitrat löst Photochlorid leicht und schnell, jedoch augenscheinlich mit Zersetzung desselben, da es dann nur mehr als normales weisses Chlorid erhalten werden kann.

Chlorkalium scheint ohne alle Wirkung zu sein.

Bromkalium verwandelt die Farbe bald in ein mattes Lila; nach 12 Stunden war die Einwirkung beendigt und es trat kein Farbenwechsel mehr hervor.

Jodkalium, in Berührung mit Photochlorid, verwandelt die Farben rasch in ein Blaugrau. Dieser Wechsel wird sogar noch bewirkt bei einer Menge von Jodkalium, welche nicht im Stande ist, auch nur eine Spur Silber zu lösen. Das Filtrat wird durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. Bei grösserer Menge von Jodid wird aber reichlich vom Silber gelöst. Wenn man die Jodkaliumlösung öfters erneuert, wird die Substanz immer dunkler und immer weniger, bis endlich nur mehr einige wenige schwarze Punkte, welche kaum sichtbar sind, zurückbleiben.

Wenn Photochlorid mit einer Lösung von Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt wird, so wechselt die rote Farbe allmählich zu blassrot, Fleischfarbe und schliesslich zu reinem Weiss.

Die Wirkung der Wärme auf Photochlorid ist sehr merkwürdig: ihr Effekt neigt sich immer gegen die Rotfärbung zu; Proben, welche ganz schwarz waren, wurden beim Erhitzen im Luftbade auf 212° F. (100° C.) deutlich purpurfarben oder chokoladebraun.

Oft, wenn die Substanz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, erscheint sie rein grau; dieses Grau wird aber durch einfaches Erhitzen auf 100° C. oft in eine rötliche Farbe verwandelt. (Dieser Umstand tritt aber nur dann ein, wenn ein

graues Produkt erzielt wird; wenn jedoch die graue Farbe nur vom beigemischten metallischen Silber herrührt, so wird dieselbe nur durch kochende Salpetersäure verändert.)

Der mitunter überraschende Wechsel in der Farbe, wenn die Substanz mit Salpetersäure gekocht wird (zuweilen von mattem Grau bis zum Karminrot), kann dreierlei Ursachen zugeschrieben werden, und zwar der blossen Hitze, der Entfernung des metallischen Silbers, und der Zerstörung von ungebundenem Subchlorid.

Es ist nicht möglich, das normale Chlorid durch ein Lösungsmittel, wie z. B. Chlorammonium, aus den Photochloriden zu lösen und das Subchlorid zurückzulassen. Wenn rotes Chlorid bei sukzessivem Zusatze von konzentrierter Salmiaklösung bis zum Überschusse gekocht wird, so vermindert sich die Substanz allmählich und wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, bleibt endlich nur ein kleiner Rückstand von warmer grauer Farbe, welcher aus metallischem Silber besteht, das sich in Salpetersäure völlig löst.

Wenn statt Chlorammonium Chlornatrium zur Lösung verwendet wird, ergibt sich dasselbe Resultat, nur geht der Prozess viel langsamer vor sich. Wenn das Kochen fortgesetzt wird, bis die heisse Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr aufnimmt, bleibt endlich nur metallisches Silber zurück.

Wirkung des Lichtes auf normales Chlorsilber.

Setzt man Chlorsilber, welches mit einem Überschusse von Chlorwasserstoff gefällt wurde, dem Lichte aus, so nimmt es mit der Zeit eine schwarze Farbe an. Kalte, starke Salpetersäure von spezifischem Gewichte 1.36 löst davon höchstens eine Spur Silber.

Die Hauptwirkung des Lichtes auf Silberchlorid (welches bei einem Überschusse von Salzsäure gefällt ist) besteht darin, dass eine kleine Menge Subchlorid gebildet wird, welches sofort mit dem weissen unveränderten Chlorsilber sich verbindet und damit das Photochlorid bildet, womit es die Eigenschaft erhält, dem Einflusse von starker Salpetersäure zu widerstehen. Zur selben Zeit bildet sich eine Spur entweder von metallischem

Silber oder von Subchlorid, was bisher noch nicht bestimmt werden konnte. Nachdem eine sehr kleine Menge von überschüssigem Subchloride vorhanden ist, scheint jede Lichtwirkung aufzuhören. Dieses Faktum wurde von vielen Beobachtern konstatiert und vielleicht am genauesten von Dr. Spencer Newbury.

Die Natur des Produktes, welches bei fortgesetzter Einwirkung von Licht auf Chlorsilber sich bildet, scheint darauf hinzuweisen, dass das Subchlorid sich mit der ganzen Menge von weissem Chlorid verbindet, und zwar wahrscheinlicher nach der Art der Lacke, als nach äquivalenten Verhältnissen, denn wenn das letztere der Fall wäre, so würde wahrscheinlich eine fortgesetzte Lichtwirkung zu einer weitaus grösseren Zersetzung führen, als dies nach genauen Beobachtungen tatsächlich geschieht.

Die Lichtwirkung bei der Entstehung des sogenannten latenten Bildes werde ich im zweiten Teile dieser Abhandlung besprechen.

Photobromid und Photojodid.

Ich habe bereits erwähnt, das Brom und Jod mit dem Silber in jeder Beziehung dieselben Verbindungen eingehen, wie das Chlor. Sie sind weniger beständig als das Photochlorid und daher ist auch die Zahl der Reaktionen, welche zur Bildung derselben führen, eine mehr begrenzte.

Trotzdem bilden sie sich doch auf sehr mannigfaltige Weise und ebenso leicht wie das Photochlorid.

In der Farbe unterscheiden sie sich fast gar nicht vom Chlorid, aber die Reaktionen sind verschieden.

Beziehungen des Photochlorides zur Heliochromie.

Das Photochlorid wurde sowohl mit dem Spektrum, als auch unter farbigem Glase untersucht.

Die rosenfarbige Form des Photochlorides ergab die besten Effekte;[17]) im violetten Teile des Spektrums nahm es eine rein

---

[17]) Dies gibt auch Günther an, indessen sind die nach den Angaben von Poitevin u. a. hergestellten Papiere wohl durchweg dunkel gefärbt und die

violette Färbung an; im blauen Teile erhielt es eine schiefer-blaue Farbe; im Grün und Gelb wurde es gebleicht; im Rot blieb es unverändert. Die Hauptwirkung war bei der Linie F mit einem anderen Maximum am Ende des sichtbaren Violett, aber weniger deutlich als bei der Linie F.

Unter gefärbtem Glase erscheinen die Farben noch schöner; unter zweifachem dunklen Rubinglase wurde das Rot reicher und glänzender.

Unter blauem Glase gaben einige Proben ein schönes Blau, andere bloss ein Grau. Unter Kobalt erhielt ich leicht ein tiefes Blau, und unter Manganviolett ein schönes Lila, welches sich im Tone sehr vom Kobalt unterschied.

Grün zeigte nur eine geringe Wirkung; Gelb wurde zuweilen in blassem Tone erhalten, aber selten. Das gelbe Glas, wie es im Handel zu haben ist, auch das dunkelste, lässt fast alle Farben des Spektrums durchgehen, was sich mit dem Spektroskope leicht konstatieren lässt.

Die dunklen Purpurtöne des Chlorides geben keine so schönen Resultate wie die rosenfarbigen und kupferfarbigen Töne. Diese letzteren haben in vieler Beziehung eine Ähnlichkeit mit dem Stoffe in Becquerels Schicht, sowohl in der Farbe, als auch in der Zusammensetzung, soweit wir nach der Darstellungsweise über die Konstitution jener Schichten urteilen können. Die Schichten waren viel zu dünn, um eine Analyse damit vornehmen zu können, doch die Ähnlichkeit in der merkwürdigen Art, wie deren Farbe sich durch die Hitze verändert, führt zu dem sicheren Schlusse, dass dieselben zum Mindesten nahe verwandt sind.

Wir haben demnach hier gewiss ein ausgedehntes und interessantes Feld für Experimente. Kaum zwei Arten von Photochlorid geben genau dasselbe Resultat mit farbigem Lichte und dies berechtigt zu grossen Erwartungen. Meine Methoden haben vor allem Anderen den Vorzug, dass die Substanz leicht

---

helleren Farben entstehen durch eine oxydative Ausbleichung. Man vergleiche meine ausführlichen Arbeiten zur Photochemie der Photohaloide und Theorie der Poitevin'schen Photochromie. (Photogr. Korresp. 1907, S. 376 B. 459).

herstellbar ist, in jeder gewünschten Menge und unter Bedingungen, welche für die Experimente sehr günstig sind.

Die Lichtwirkung auf Photochlorid kann dadurch in hohem Grade affiziert werden, dass man andere Substanzen damit in Berührung bringt. Jeder Körper, der im Stande ist, Chlor abzugeben,[18] scheint die Lichtwirkung zu beeinflussen. Eisenchlorid wirkt oft günstig, ebenso Zinn- und Kupferchlorid.

Ein wichtiger Punkt bei allen heliochromischen Prozessen ist, dass weisses Licht im Bilde auch als weiss erscheinen muss; es ist daher ein Haupterforderniss, dass das weisse Licht eine bleichende Wirkung auf die lichtempfindliche Substanz ausübe. Rotes Chlorid bleicht aber nicht, sondern schwärzt sich in weissem Lichte; diese Fähigkeit kann ihm jedoch bis zu einem gewissen Grade durch Zusatz anderer Substanzen, besonders von Chloriden, erteilt werden, und zwar vorzüglich durch Blei- und Zinkchlorid.

Ich halte diesen Umstand für sehr wichtig.

Ein anderer Umstand von Interesse ist die Erhöhung der Empfindlichkeit, und diese wird nach meinen Erfahrungen durch einen Zusatz von salizylsaurem Natron in bemerkbarem Grade erzielt, durch dessen Gegenwart die Lichtwirkung auf diese und wahrscheinlich auch auf andere Substanzen mindestens verdreifacht wird.

Ich bin überzeugt, dass in den Reaktionen, welche hier beschrieben wurden, die Zukunft der Heliochromie liegt, und dass das schöne rote Chlorid bestimmt ist, möglicherweise zur Reproduktion der natürlichen Farben zu führen.

Photobromid.

Dieses Salz wird in den meisten Fällen durch dieselben Reaktionen gebildet wie das analoge Chlorsalz.

Man darf jedoch nicht voraussetzen, dass alle rotbraunen Substanzen, welche durch die Einwirkung von Reduktionsmitteln

---

[18]) Carey Lea steht also auf dem sicheren Boden der Poitevin'schen Theorie, der später von Zenker unbegründeter Weise verlassen wurde. S. meine in der vorigen Note zitierte Arbeit.

aus Bromsilber entstehen, auch das Photosalz desselben sein müssen. Durch die Reduktion von Bromsilber kann sich eine bräunlich gefärbte Modifikation von Silber bilden, welche mit unreduziertem Bromsilber gemischt dem Photosalz ähnlich aussehen kann, ohne jedoch dessen Eigenschaften zu besitzen. Man kann sie jedoch leicht durch Hinzufügen von Salpetersäure erkennen, die von einer solchen braunen Mischung von Silber und Bromsilber rasch das Silber löst und Bromsilber zurücklässt, während sie auf das Photosalz gar keine Wirkung hat.

Eine sehr schöne Varietät des Photobromides kann man erhalten, wenn man Silbernitrat-Ammoniak zu Eisenvitriol gibt, der vorher mit einer Sodalösung versetzt wurde, dann so viel in verdünnter Schwefelsäure gelöstes Bromkalium zusetzt, bis die Mischung eine stark saure Reaktion zeigt.

Mitunter gibt diese Methode sofort einen schönen Purpurton, mitunter aber nur ein braunes Produkt; wenn man jedoch in jedem der beiden Fälle vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, erhält man ein schönes Purpursalz. Man muss jedoch bei der Behandlung mit Salpetersäure sehr vorsichtig sein, sonst bilden sich geringe Mengen von gelbem Bromid.

Auf diese Art erhielt ich ein Salz, welches 7.25 % Subbromid enthielt. Alle Proben variierten jedoch in der Zusammensetzung, mitunter sogar sehr beträchtlich.

Ich erachtete es daher für notwendig, viele Methoden zu versuchen und auf diese Art die besten Verhältnisse zu bestimmen, in welchen die Materialien zu mischen sind, um ein konstantes Produkt zu erhalten. Ich fand nun folgende Methode am zweckmässigsten:

6 Gramm Silbernitrat werden in 200 ccm Wasser gelöst und so viel Ammoniak zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. 12 g Eisenvitriol werden dann ebenfalls in 200 ccm Wasser gelöst und die Silberlösung hinzugefügt. Dieser Mischung werden 4 g reines Ätznatron, welches in 50 ccm Wasser gelöst wurde, zugesetzt, und nachdem es einige Minuten gestanden, werden noch 5 g Bromkalium in sehr wenig Wasser gelöst und schliesslich so viel verdünnte

Schwefelsäure zugefügt, bis das Gemenge eine stark saure Reaktion zeigt.[19])

Wenn ein auf diese Art dargestelltes Salz vorsichtig mit Salpetersäure (1.36) erhitzt wird, welche mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt wurde, erhält man ein Photobromid, das einen herrlichen Purpurton zeigt.

Trotz dieser schönen Farbe fand ich doch nur einen sehr geringen Inhalt an Subbromid, und zwar kaum 1 % (0.98).

Man kann noch andere Methoden anwenden. Wenn man Bromsilber in Ammoniak löst, dann mit Eisenvitriol und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, erhält man ein sehr gutes Produkt, aber die Ausbeute ist sehr gering. Diese Methode ist daher für das Bromsalz nicht so verwendbar, wie für das Chlorsalz, denn das erstere ist in Ammoniak in viel geringerer Menge löslich.

Sehr gute Resultate erhält man, wenn phosphorsaures oder salpetersaures Silber und wahrscheinlich auch jedes andere Silbersalz in Ammoniak gelöst wird, dann Eisenvitriol und nach 2 oder 3 Minuten Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird.

Bromkalium und Kupfervitriol kann man auf feinpulveriges metallisches Silber wirken lassen, aber das Kupfer ist nur sehr schwer wieder zu entfernen.

Wenn man Bromsilber mit unterphosphorigsaurem Natron behandelt, erhält man ein Photobromid von brauner oder rotbrauner Farbe, welches aber von der Salpetersäure viel leichter zersetzt zu werden scheint, als die meisten anderen Modifikationen dieses Salzes.

Wenn Kali oder Natron mit oxydierbaren organischen Substanzen auf Silbernitrat wirken und dieses dann mit Bromwasserstoff behandelt wird, erhält man Photobromid. Mit Natron und Milchzucker oder Aldehyd gewinnt man ein rosenfarbiges oder auch ein rötliches Salz.

R e a k t i o n e n. In konzentrierter Jodkaliumlösung ist das Photobromid löslich, und wenn diese Lösung mit Wasser ver-

---

[19]) Auch bei dieser Darstellungsmethode ist es von ausschlaggebender Bedeutung, dass infolge der alkalischen Reaktion der reduzierenden Eisenlösung sich ein Silber bildet, das noch eine charakteristische Gelstruktur zeigt. Vergl. mein Buch: „K o l l o i d c h e m i e u. P h o t o g r a p h i e“, Kap. VI.

dünnt wird, fällt gelbes Normalbromid heraus. In einer nicht ganz konzentrierten Lösung wird die Farbe etwas heller.

Mit saurem schwefelsauren Eisenoxyd erleidet es in der Kälte keine Veränderung, aber nach einigen Minuten Kochen verwandelt sich das Photobromid in schön gefärbtes Normalbromid.

In unterschwefligsaurem Natron ist es löslich und es bleibt ein geringer schwarzer Niederschlag von metallischem Silber.

Mit Ammoniak scheint die Einwirkung zuerst schwächer zu sein als beim korrespondierenden Chlorid, und wenn man nur wenig Ammoniak auf das Photobromid giesst, sieht man gar keinen Effekt. Wenn man es aber mit einem grossen Überschusse von Ammoniak in einem Proberöhrchen tüchtig schüttelt, wird es fast augenblicklich geschwärzt.

Wenn man rotes Photobromid dem Tageslichte aussetzt, wird es sofort dunkler. Eine vergleichende Exposition mit dem korrespondierenden Chloride zeigt ein überraschendes Resultat. Lange bevor man im Chloride eine Veränderung wahrnimmt, erscheint im Bromide schon ein positives Bild; wenn man aber die beiden dann mit einem Entwickler behandelt, zeigt das Chlorid, auf welchem früher nichts zu sehen war, rasch ein kräftiges positives Bild, während das Bromid, welches ein positives Bild zeigt, ein Negativ entwickelt.[*] Die Details dieser umgekehrten Entwicklung habe ich schon früher erläutert.

Der Unterschied in der Lichtwirkung ohne Hilfe des Entwicklers auf Normalhaloide und Photosalze ist sehr merkwürdig. Wenn rosenfarbiges Photobromid und ein Normalbromid nebeneinander dem Lichte ausgesetzt werden, wird das letztere, wenn es mit einem Überschusse von Bromkali gefällt wurde, wohl dunkler werden, aber sehr langsam, während das Photobromid diese Veränderung augenblicklich zeigt. Ich habe ein dunkel purpurnes Photobromid in der Mitte des Zimmers zerstreutem Tageslichte ausgesetzt, wo es sich in weniger als fünf Minuten über die ganze Oberfläche braun färbte, während in derselben

---

[*] Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei [illegible] [illegible] höher als Chlorsilber.

Zeit Normalbromid bei Gegenwart von überschüssigem Bromkalium keine bemerkbare Veränderung zeigte.

Wenn man Photobromid im Spektrum exponiert, zeigt es denselben Unterschied in der Empfindlichkeit und dunkelt viel rascher als Photochlorid; es gibt jedoch weniger Unterscheidungen der einzelnen Spektralfarben.

Eine Exposition des Photobromides unter gefärtem Glase ergab wohl bestimmte Anzeichen der Reproduktion der natürlichen Farben, aber viel undeutlicher als dies beim Photochloride beobachtet wurde. Unter grünem Glase wurde es bläulich, unter blauem Glase grünlich, unter gelbem Glase bleichte es, und unter rotem Glase blieb die rote Farbe des Photobromides unverändert.

Silber-Photojodid.[21])

Die charakteristischste Farbe dieser Verbindung scheint eine satte Purpurfarbe zu sein. Sie wird fast auf dieselbe Weise dargestellt wie die entsprechenden Chloride und Bromide, mit der einzigen Beschränkung, dass kein Überschuss des Alkalihaloides vorhanden sein darf, da das Photojodid von diesem sofort zerstört wird. Das Jodsalz unterscheidet sich von dem Bromsalze viel auffallender als dieses sich vom Chlorid unterscheidet, und es gibt zwei sehr bestimmte Merkmale, die dies kennzeichnen: Seine leichte Zersetzbarkeit durch das eigene Jodalkali und sein Verhalten gegen Ammoniak, wie ich später zeigen werde.

Eine sehr leichte und bequeme Methode, das Photojodid darzustellen, besteht in Folgendem: Man stellt sehr feinpulveriges metallisches Silber mittelst irgend einer Reduktionsmethode aus dem Nitrat oder Chlorid dar. (Ich benutze hierzu gewöhnlich die Methode von Levol.[22]) Zu einer Kalilösung wird so lange Jod hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit fast ganz schwarz ist. Diese wird nun verdünnt und unter beständigem Rühren

---

21) Darstellungsmethoden und Eigenschaften des Silberphotojodides habe ich neuerdings veröffentlicht in Photogr. Korresp. 1907, S. 538.

22) Levol reduziert AgCl durch kalte Digestion mit Kalilauge (6 KOH, 15 Wasser) unter Zusatz von Zucker. (Graham-Otto; Bd. III, S. 978).

über das pulverige Silber gegossen, bis die ganze Masse eine schöne helle Purpurfarbe zeigt.

Wenn hierbei metallisches Silber zurückbleibt, kann es durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entfernt werden. Diese Operation erfordert aber hier viel mehr Vorsicht als bei dem Bromid oder Chlorid. Die Salpetersäure (1.36) muss mindestens mit dem zwölf- bis fünfzehnfachen Volumen Wasser verdünnt werden, und das Kochen darf nur sehr kurze Zeit dauern, da sonst das Photojodid in das normale gelbe Jodid umgewandelt wird.

Eine andere Darstellungsart besteht darin, dass man Ammoniak in beträchtlichem Überschusse zu Silbernitrat zusetzt und in diese Lösung Eisenvitriol gibt, ferner Jodkalium in sehr verdünnter Schwefelsäure löst und der Silberlösung so viel zusetzt, bis sie eine stark saure Reaktion zeigt. Es ist jedoch notwendig darauf zu achten, dass man nahezu nur so viel Jodkalium verwendet, als der äquivalenten Menge Silber entspricht. Ein Silberüberschuss kann dann auf die bereits erwähnte Art beseitigt werden.

Verschiedene Proben dieses purpurfarbigen Photojodids ergaben sehr ungleichen Gehalt an Silber-Subjodid, und zwar von 0.64 Prozent bis zu 4.63 Prozent. Selbstverständlich gelten hier dieselben Vorbehalte bezüglich der konstanten chemischen Zusammensetzung, die ich in meiner vorigen Abhandlung bezüglich der anderen Haloide erwähnt habe.

Die Methode, Silberoxyd so lange zu rösten bis es schwarz wird und dann mit Salzsäure und dem Haloid zu behandeln, die bei dem Chloride ein sehr gutes Resultat zeigt, ist für das Jodid gar nicht anwendbar.

Wenn man Jodsilber mit einer Lösung von unterphosphorigsaurem Natron kocht, erhält man ein braunes Produkt, was unzweifelhaft dartut, dass eine Reduktion bis zu einem gewissen Grade stattgefunden hat, ob die unterphosphorigsaure Lösung nun Spuren von freiem Jod zeigt oder nicht; denn die Farbe des Silberjodides kann ganz merklich dunkler werden, und doch kann in demselben selbst mit dem empfindlichsten Reagentien keine Spur von freiem Jod nachgewiesen werden.

Dies war sehr schwer zu erklären, bis ich endlich fand,

dass Jodsilber die Eigenschaft besitzt, kleine Mengen von Jod aufzunehmen und hartnäckig zurückzuhalten, und dies konnte mich nicht überraschen, da ich gefunden hatte, dass Silberhaloide überhaupt das Bestreben zeigen, fremde Substanzen der verschiedensten Art in sich aufzunehmen und ferner sah, wie leicht Jod von den Jodalkalien absorbiert wird.[28])

Diese Eigenschaft des Jodsilbers habe ich damit zu konstatieren versucht, dass ich frisch gefälltes und noch feuchtes Jodsilber mit einer Jodlösung geschüttelt habe. Eine alkoholische Jodlösung, welche soweit verdünnt wurde bis sie nur mehr eine blasse Weinfarbe zeigte, wurde von Jodsilber sofort ganz entfärbt, und denselben Vorgang beobachtete ich mit verdünnten Jodlösungen, welche mit Jodkalium geschüttelt, in wenigen Minuten farblos wie reines Wasser wurden.

Diese Reaktion erschien mir sehr interessant, denn sie erklärte mir nicht nur die Wirkung der unterphosphorigsauren Salze, die ich oben erwähnte, sondern sie gab mir auch Aufschluss über ein Phänomen, das ich vor mehr als 20 Jahren beobachtete und welches mir damals und lange nachher noch als ein unbestreitbares Argument für die physikalische Beschaffenheit des latenten Bildes erschien.

Ich stellte mir damals Schichten dar von reinem Jodsilber, das frei war von allen fremden Substanzen, indem ich auf einer matten Glasscheibe durch Reduktion metallisches Silber erzeugte und dieses mit alkoholischer Jodlösung oder mit der Lugol'schen Flüssigkeit jodierte und durch mehrere Stunden unter dem Wasserhahn sorgfältig wusch. Wenn nun diese Jodsilberschichten dem Lichte ausgesetzt wurden, erhielten sie ein unsichtbares Bild, das entwickelt werden konnte. Dieses

---

[28]) Es ist gewiss richtiger, bei diesen Versuchen Carey Lea's eine blosse Adsorption des Jodes durch das Jodsilber anzunehmen, anstatt der chemischen Verbindung Silbertrijodid, wie es Eder will in seiner Abhandlung: „Die photochemische Zersetzung des Jodsilbers als umkehrbarer Prozess" (Eders Jahrb. f. 1905, S. 88). Wenn auch die Existenz eines Silbertrijodides durch die Untersuchungen von Schmidt (Zeitschr. f. anorgan. Chemie Bd. IX, 1895, S. 418) wahrscheinlich geworden ist, so tangiert dies meines Erachtens doch nicht die ebenso sicher existierenden Adsorptionsverbindungen. Vergl. Kap. VII meines Buches „Kolloidchemie und Photographie".

unsichtbare Bild hatte aber die Eigenschaft, nach mehreren Tagen wieder völlig zu verschwinden und konnte dann nicht mehr hervorgerufen werden, ja die Schicht war wieder in einem solchen Zustande, um ein neues Bild aufnehmen zu können. Dies schien mir nun ein unwiderleglicher Beweis für die physikalische Beschaffenheit des latenten Bildes, wenigstens im Jodsilber. Ich schloss aus diesem Vorgange folgendes: Wenn die Entstehung des unsichtbaren Bildes das Resultat eines chemischen Prozesses ist, der durch Verlust des Jodes im Silbersalze bedingt wird, wie wäre der Ersatz des Jodes zu erklären, wenn das Bild wieder verschwindet? Wenn das latente Bild aus Subjodid besteht, woher nimmt dieses reduzierte Salz wieder seinen Jodgehalt, wenn es zu seiner ursprünglichen Form zurückkehrt, wie es faktisch geschieht?

Diese Frage konnte damals und auch nicht späterhin beantwortet werden, und das Experiment wurde von vielen wiederholt bestätigt; es schien daher der bündigste Beweis für die Richtigkeit der physikalischen Theorie. Da es jedoch nun erwiesen ist, dass Jodsilber freies Jod aufzunehmen und festzuhalten fähig ist, kann der weitere Verlauf wohl nicht mehr zweifelhaft sein. Durch die Lichtwirkung wird eine geringe Menge von Subjodid gebildet und dieses verbindet sich sogleich mit dem Normaljodid, um Photojodid zu bilden. Das freigewordene Jod verflüchtigt sich natürlich nicht, sondern wird von dem unveränderten Jodsilber aufgenommen und im Dunkeln verbindet es sich nach und nach wieder mit dem Photojodid, indem es dieses wieder in normales Jodid verwandelt.[24]) Dieses Zurückgehen des Jodsilberbildes hat jedenfalls seinen Grund in der viel geringeren Spannung, die das Jod im Vergleiche mit Brom und Chlor besitzt.

Durch diese Erklärung des Verschwindens des unsichtbaren Jodsilberbildes fällt auch die letzte Stütze der physikalischen Theorie, sie bildet vielmehr ein neues Glied in der Beweiskette

[24]) Diese auffallende umkehrbare Reaktion bei der Belichtung und Wiederabdunklung des Jodsilbers tritt, wie ich nachgewiesen habe, noch viel eklatanter bei den Jodiden des Quecksilbers in die Erscheinung. (Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, S. 71; detailliert Photographische Korresp. 1903, S. 617; 1904, 403.)

für meine Annahme, dass das latente Bild aus Normalhaloid besteht, das mit seinem eignen Subsalze verbunden ist.

Reaktionen. Wenn man Ammoniak über Purpur-Photojodid giesst, verwandelt sich seine Farbe rasch in Lachsfarbe, und nun erleidet es selbst nach einigen Tagen Stehen keine Veränderung mehr. Eine Ausscheidung von metallischem Silber, wie beim entsprechenden Brom- und Chlorsalze, findet nicht statt.

In unterschwefligsaurem Natron löst es sich nur langsam, indem es einen geringen aber entschiedenen Rückstand hinterlässt.

Verdünnte Salpetersäure, vermischt mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium, verwandelt es langsam aber vollständig in das Normal-Jodsilber.

Licht wirkt nur langsam darauf ein, indem es die Farbe in ein grünliches Grau verändert.[25])

Ich habe bereits erwähnt, auf welch merkwürdige Art das Licht auf das Photobromid mit Entwicklung umgekehrt wirkt; beim Photojodid ist die Lichtwirkung, wie beim Chlorid, nicht umgekehrt, sondern positiv. Zuweilen kommt es jedoch vor, dass die vom Lichte getroffenen Stellen in der Entwicklung heller hervorkommen als die unbelichteten, daher das Bild auch hier ein umgekehrtes ist. Es scheint daher, dass in dieser Beziehung das Photojodid zwischen dem Bromid und dem Chlorid steht.

Schlussbemerkung.

Die Untersuchungen über die in den vorhergehenden Abhandlungen besprochenen Vorgänge sind noch nicht von mir zu Ende geführt. Ich habe in allerletzter Zeit die Bildung noch anderer Modifikationen der Silberhaloide beobachtet, welche sich strenge von den Photosalzen unterscheiden. Diese neuen Modifikationen haben eine tiefe Farbe, purpur oder rot, welche den Photosalzen nicht unähnlich ist; sie unterscheiden sich

---

[25]) Hingegen habe ich gezeigt, dass das Photojodid im Lichte ausserordentlich leicht zu reinem Jodsilber ausgebleicht wird, wenn nur Spuren von Oxydationsmitteln zugegen sind. Vergl. meine Abhandlung Photogr. Korresp. 1907, S. 538.

aber in den verschiedensten Reaktionen ganz eklatant von ihnen.

Die Photosalze werden von kalter, starker Salpetersäure nicht angegriffen; die neuen Salze jedoch werden von sehr verdünnter sofort in eine blassrötliche Masse verwandelt, die ein Photosalz zu sein scheint.

Der überraschendste Unterschied ist aber in der Wirkung von Eisenchlorid zu beobachten. Eine konzentrierte Lösung desselben zeigt keine Wirkung auf die Photosalze, ausser wenn man sie viele Stunden oder Tage damit in Berührung lässt. Die neuen Haloide werden jedoch sofort von Eisenchlorid in eine Verbindung umgewandelt, die augenscheinlich nur blassrotes Photosalz sein kann.

Diese Reaktion ist so energisch, dass eine Eisenchloridlösung, die nur einen Teil in 1000 Teilen Wasser enthält, die dunkle Purpurfarbe augenblicklich entfärbt. Eine derartige Lösung könnte unbegrenzt lange mit den Photosalzen in Berührung sein, ohne auch nur die geringste Wirkung auf sie auszuüben. Es bestehen auch andere Unterschiede. Soweit ich dieselben bisher beobachten konnte, können diese neuen Salze rein dargestellt werden, während die Photosalze immer vermengt sind mit freiem Silber, freiem Subsalze oder mit beiden.

Ich habe bisher noch nicht die Zeit gefunden, mit einiger Genauigkeit die Bildungs- und Darstellungsweise feststellen zu können, ich hoffe jedoch, binnen Kurzem hierüber näheres veröffentlichen zu können.[26])

Diese erste der Abhandlungen ist datiert Philadelphia, 27. April 1887. (The Photographie News, London 1887. S. 337 u. f., 385 u. f.)

---

[26]) Soviel ich habe finden können, ist Carey Lea auf diese Andeutungen nicht mehr zurückgekommen. Ich möchte annehmen, dass es sich bei diesen so viel weniger gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigen Abarten der Photohaloide nur um feinkörnigere Produkte gehandelt haben wird, denn es ist eine allgemeine Erfahrung, dass die Adsorptionsverbindungen um so fester werden, je mehr sie sich dem Gelzustande näher, resp. je dichter das Gel wird.

II. Teil.

Indentität der Silber-Photosalze mit der Substanz des unsichtbaren photographischen Bildes.

Im ersten Teile dieser Abhandlung habe ich gewisse stark gefärbte Modifikationen von Chlor-, Brom- und Jodsilber beschrieben, die ohne die Mitwirkung des Lichtes dargestellt werden können und für welche ich die Benennung „Photo-Salze“ vorschlug, auf Grund ihrer Gleichartigkeit mit den Produkten, die durch die Lichtwirkung aus Silberhaloiden entstehen, d. h. mit der Substanz des latenten Bildes selbst und auch mit denjenigen Produkten, die bei lange andauernder Lichtwirkung auf die Silberhaloide gebildet werden. Es ist nun erforderlich, dies durch Beweise zu erhärten.

Vorerst wollen wir die Gleichartigkeit mit den Produkten der fortgesetzten Lichtwirkung betrachten.

Wenn wir Chlorsilber, das mit einem Überschusse von Salzsäure gefällt wurde, dem Lichte auszusetzen, erhalten wir eine tief purpurgefärbte Substanz, die mit verdünnter Salpetersäure gekocht, ein wenig metallisches Silber an diese abgibt, gleichzeitig etwas heller in der Farbe wird und in diesem Zustande genau einigen Modifikationen von Photochlorid ähnlich ist, wie sie im ersten Teile beschrieben wurden; am meisten denen, die mittelst unterchlorigsaurem Natron oder mit Eisenchlorid aus pulverigem metallischem Silber dargestellt wurden. Es zeigt genau dieselben Reaktionen mit Ammoniak

wie diese. Die heller gefärbten Photochloride werden hingegen durch direkte Lichtwirkung nicht erhalten.

Diese heller gefärbten Chloride können aber trotzdem durch die Einwirkung von Licht gebildet werden. Die meisten Silbersalze dunkeln im Lichte nach, und wenn diese dunkelgefärbten Produkte zuerst mit Salzsäure behandelt und dann nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Salpetersäure gekocht werden, können wir vielleicht ebenso mannigfaltige Resultate beobachten wie bei denen, die ich durch rein chemische Prozesse darstellte.

Silberoxalat mit Wasser bedeckt und bei öfterem Umrühren zwei Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt, nahm eine tief schwarzbraune Farbe an, die nach Behandlung mit Salzsäure etwas heller wurde. Wenn dieses Produkt gewaschen und dann mit starker Salpetersäure gekocht wurde, nahm es eine schöne, tief kupferrote Farbe an, da die Säure metallisches Silber auflöste. Diese rote Substanz löste sich leicht in Ammoniak, wobei es einen geringen Niederschlag hinterliess; dasselbe geschieht auch bei der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron.

(Diese Versuche, die ich schon vor einem Jahre machte, wiederholte ich jetzt zu dem Zwecke, um eine quantative Bestimmung des Gehaltes an Subchlorid im roten Photosalze vornehmen zu können. Die Lichtwirkung dauerte ungefähr einen Tag, und das Oxalat erschien am Schlusse der Exposition völlig schwarz. Nach Behandlung mit Salzsäure nahm es einen purpurschwarzen Ton an. Nach dem Waschen und Kochen mit verdünnter Salpetersäure, die eine ziemliche Menge von metallischem Silber wegnahm, und zwar zwölf oder fünfzehn Prozent der ganzen Menge, nahm es eine schöne Lilapurpurfarbe an. Die Analyse ergab nun einen Gehalt von $^1/_2$ Prozent an Subchlorid, oder genauer bezeichnet 0.45 Prozent Ag_2Cl.

Das rote Chlorid, das auf diese Weise durch das Licht aus Silberoxalat erhalten wurde, ist nicht nur ganz gleich dem roten Chlorid, auf rein chemischem Wege dargestellt, sondern zeigt auch genau das gleiche Verhalten gegen Reagentien.

Mit Ammoniak behandelt löst es sich, indem es einen schwarzen Niederschlag zurücklässt. Die Bildung dieses Rück-

tandes erfolgt in ganz gleicher Weise bei beiden Salzen. Sobald nämlich die Substanz sich zu lösen beginnt, wird die Flüssigkeit wolkig und eine ausserordentlich feine schwarze Masse scheint sich in derselben zu bilden, die sich endlich am Boden des Gefässes absetzt.

Mit Lösungen von Alkalihaloiden erleidet das rote Chlorid, das aus belichtetem Oxalat erhalten wurde, keine Veränderung, selbst nicht nach 24stündigem Stehen mit Chlorkalium; mit Bromkalium jedoch wird es blasser und erhält einen mehr violetten Ton; mit Jodkalium wird es grau. Diese Reaktionen stimmen genau mit jenen der Photochloride überein.

Silberphosphat gehört zu den empfindlichsten Silbersalzen und schwärzt sich rasch im Sonnenlichte. Nach einigen Stunden jedoch nimmt es durch die ganze Masse eine grünliche Färbung an, wonach das Licht nur wenig Einwirkung mehr zeigt. Dieses Produkt wird bei Gegenwart von Salzsäure schnell grau und nach dem Waschen und Behandlung mit Salpetersäure blassrot.

Weinsaures Silberoxyd wird im Sonnenlichte schnell schwarz. Mit Salzsäure wechselt die Farbe zu rötlichem Grau oder zu einem schmutzigen Rot. Dieses Produkt, wohl gewaschen und mit kalter Salpetersäure von 1.36 spez. G. stehen gelassen, wird erst lavendelfarbig und dann hellrötlich.

Kohlensaures Silberoxyd wird bei längerer Exposition grünschwarz, und bei der vorher beschriebenen Behandlung mit Säuren resultiert ein schmutzig rötliches Photochlorid.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd schwärzte sich auch nach mehrtägiger Exposition in der Wintersonne nicht. Doch nahm es eine okerartige unentschiedene Farbe an. Mit Salzsäure verwandelte es sich in einen lachsrötlichen Ton und beim minutenlangen Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zeigte es eine schöne Kupferfarbe.

Essigsaures Silber wurde merkwürdigerweise vom Sonnenlichte nur sehr wenig angegriffen. Es erschien wohl schwärzlich, doch bei genauerer Betrachtung zeigte sich, dass es in der Farbe sehr wenig verändert war. Bei der Behandlung mit Säuren erhielt ich jedoch daraus ein blassrötliches Photochlorid.

Soweit ich sie untersucht habe, geben alle Silbersalze, welche so behandelt wurden, ein rötliches oder rotes Photochlorid.

Diese Daten mögen nun dazu dienen, die Identität der Photochloride mit dem Produkte der fortgesetzten Lichtwirkung auf Chlorsilber oder andere Silbersalze, die nachträglich in Chlorid verwandelt wurden, darzutun. Ich möchte jedoch den Ausdruck „Identität" nur in einigermassen beschränktem Sinne aufgefasst wissen; denn auch die Photochloride, wenn sie auf verschiedene Arten dargestellt wurden, zeigen kaum zwei Formen, die als absolut identisch betrachtet werden können. Sie unterscheiden sich in der Farbe, im Gehalte an Subchlorid, wie schon mehrmals erwähnt; sie unterscheiden sich aber auch noch in anderen Beziehungen, und zwar hauptsächlich in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien. Einige Proben werden viel leichter von der Salpetersäure zerstört als andere.[27]) Jene, welche mit unterphosphorigsaurem Natron hergestellt wurden, gehören zu den am leichtesten durch Salpetersäure zerstörbaren Photosalzen. Ausserdem ist auch ein Unterschied wahrnehmbar in ihrem Verhalten gegen Ammoniak.

Sehr ähnliche Differenzen in der Widerstandsfähigkeit wurden auch bei jenen Photochloriden konstatiert, die durch die Lichtwirkung erhalten wurden. Auch hier werden einige von Salpetersäure viel leichter angegriffen als andere. Das Produkt, welches durch Lichtwirkung auf Chlorsilber erhalten wurde, widersteht beispielsweise der Wirkung von Ammoniak viel besser als das Produkt, das mittelst Salzsäure aus belichtetem Silberoxalat dargestellt wurde; dieses letztere wird sehr leicht angegriffen. Im Allgemeinen glaube ich, dass die dunkel gefärbten Formen die beständigsten sind. In Zukunft mag es möglich sein, den Unterschied unter diesen Modifikationen genauer zu präzisieren.[28])

Ich gehe nun zur Betrachtung der Gleichartigkeit über, die zwischen den Photosalzen und der Substanz des latenten

---

[27]) Auch hierbei ist wohl nur der molekulare Zustand des durch die Belichtung der betreffenden Silbersalze entstandenen Silbers ausschlaggebend.

[28]) Hier gilt dasselbe wie das in Note 27 gesagte.

Bildes besteht. Bevor ich jedoch darauf eingehe, erscheint es mir nötig, noch eine Reaktion zu erwähnen, die auch zur Bildung von Photosalzen führt und die einigermassen von den beschriebenen abweicht, jedoch einen wichtigen Beitrag zur Beweisführung liefern soll.

Die merkwürdige Wirkung, die ein unterphosphorigsaures Alkali auf Kupfersalze übt, wurde schon vor vielen Jahren von Wurtz beschrieben. Dieselbe Wirkung auf Silbersalze hat mich, obwohl keinerlei Parallelismus zwischen beiden Salzen besteht, doch in den Stand gesetzt, einen Schlüssel zu finden, um das grosse Geheimnis des latenten Bildes einigermassen zu enthüllen.[29])

Eine verdünnte Lösung von unterphosphorigsaurem Natron wird über Silberchlorid, Bromid oder Jodid gegossen, die bei Abwesenheit von Licht gefällt wurden, und zeigt hier gar keinen sichtbaren Effekt, aber es verändert diese Körper doch insofern, als sie nun in demselben Zustande sich befinden, wie im latenten Bilde. Mit einer konzentrierten Lösung und bei Anwendung von Hitze werden sie in purpurbraunes Photochlorid, Bromid und Jodid verwandelt. Ich will vorerst in Kürze die erste dieser Verbindungen erörtern, und zwar die Photochloride, und sodann zur Betrachtung über das unsichtbare Bild schreiten.

Silber-Photochlorid mittelst unterphosphorigsaurem Natron.

Chlorsilber, frisch gefällt mit einem Überschusse von Salzsäure, gut gewaschen, dann in einem Kolben mit einer konzentrierten Lösung von unterphosphorigsaurem Natron erhitzt, beginnt sich zu schwärzen, noch bevor der Siedepunkt erreicht ist. Kochen durch 10 oder 15 Minuten gibt eine tief chokoladebraune Farbe. Dieses Produkt, gut gewaschen und durch

[29]) Diese Reduktionsmethode ist in Wirklichkeit nicht scharf von den andern unterschieden. Wie bei längerer Einwirkung des Hypophosphites auf Chlorsilber „völlige Reduktion zu metallischem Silber“ von Lea erreicht wurde, so tritt bei kürzerer Einwirkung auch dasselbe Reduktionsprodukt, nur in geringerer Menge auf. Vergl. im übrigen Fussnote 30.

vorsichtiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure von jeder Spur von metallischem Silber befreit, hat nun eine rötliche, rote oder braune Farbe, die in ihrer Intensität je nach der Dauer der Einwirkung variert. Mitunter wird auch ein Lavendelton erzielt, und dies ist hauptsächlich dann der Fall, wenn die Fällung bei einem Überschusse von Silbernitrat statt von Salzsäure vorgenommen wurde.

Zwei Bestimmungen dieses gereinigten Produktes wurden gemacht, und in dem einen Falle ein Gehalt von 1.77 % in dem anderen von 3.53 % an Subchlorid konstatiert.

Bei der fortgesetzten Wirkung von Hitze mehrere Stunden hindurch wurde völlige Reduktion zu metallischem Silber erzielt.

Das auf diese Art dargestellte Photochlorid hat gewöhnlich eine braune oder matte Purpurfarbe. Mit Salpetersäure gekocht, zerlegt es sich in so vielen Minuten, wie andere Modifikationen Stunden brauchen würden, indem es wieder weisses Chlorid wird und die Salpetersäure kleine Mengen von metallischem Silber auflöst.

Gleichartigkeit der Photosalze mit der Substanz des latenten Bildes.

Ich beabsichtige hier zu zeigen:

1. Dass bei völliger Abwesenheit von Licht unterphosphorigsaures Natron (Natriumhypophosphit) im Stande ist, genau in derselben Weise eine lichtempfindliche Silberhaloidschicht zu affizieren, wie das Licht, indem es ein Resultat gibt, das dem vom Lichte gebildeten latenten Bilde ähnlich ist und wodurch der Eindruck ebenso entwicklungsfähig wird wie das Lichtbild.

2. Dass diese beiden Effekte, und zwar der vom Hypophosphit und der vom Lichte bewirkte, sich gegen Reagentien genau in der gleichen Weise verhalten und überhaupt völlig identisch zu sein scheinen.

3. Dass das Bild, welches durch unterphosphorigsaures Natron im Chlorsilber erzeugt wird, immer eine Neigung zur positiven Entwicklung besitzt; im Bromsilber dagegen teils direkte, teils umgekehrte Bilder bei der Entwicklung gibt, welche

beide Eigenschaften genau mit denen bei der Lichtwirkung übereinstimmen. Ja noch mehr; unterphosphorigsaures Natron ist im Stande, ein auf Bromsilber durch Licht erzeugtes Bild umzukehren, und das Licht ist ebenfalls im Stande, ein durch ersteres hervorgebrachtes Bild umzukehren. Eine so genaue Übereinstimmung in diesen merkwürdigen Eigenschaften kann wohl kaum als eine zufällige betrachtet werden.

I.

Ein Silberhaloid, bei Abwesenheit von Licht dargestellt und der Einwirkung von unterphosphorigsaurem Natron ausgesetzt, führt zur Bildung eines Subsalzes, das sich mit dem Normalsalze verbindet, wie es im vorhergehenden Teile besprochen wurde. Diese Wirkung stimmt genau mit der des Lichtes überein. Im Anfangsstadium ist sie nicht wahrnehmbar, aber in beiden Fällen wird durch die Entwicklung dieselbe Wirkung konstatiert.

Wenn wir eine Schicht von Chlor-, Brom- oder Jodsilber auf Glas erzeugen und auf diese mit einem Glasstabe, der mit einer Lösung von unterphosphorigsaurem Natron benetzt ist, eine Zeichnung machen, so können diese Striche ganz leicht und in derselben Weise durch Entwicklung zum Vorscheine gebracht werden, wie bei einem durch das Licht erzeugten Bilde.

Eine einfache Methode, dies zu versuchen, besteht darin, dass man ein photographisches Papier mit irgend einem Alkalihaloid tränkt, dann in eine Silberlösung taucht und sorgfältig wäscht (alles selbstverständlich bei Ausschluss von Licht). Wenn die Silberlösung mit Salpetersäure angesäuert war — ein Tropfen auf die Unze — ist das Resultat noch schöner, doch ist dies nicht von Wichtigkeit; in allen Fällen muss das Papier sorgfältig gewaschen werden.

Eine auf dieses Papier gemachte Zeichnung kann mit Oxalatentwickler sehr leicht entwickelt werden. Wenn eine starke Lösung von unterphosphorigsaurem Natron kalt verwendet wurde, kann sie nach Ablauf von einer Minute weg-

gewaschen werden; eine deutlichere Wirkung wird aber erzielt, wenn man vor dem Entwickeln $^1/_2$ Stunde wartet, oder die Wirkung kann auch beschleunigt und verstärkt werden, wenn man das frisch markierte Papier auf eine heisse Platte legt oder vor der Entwicklung heissem Dampfe aussetzt. Eine einfache Art des Dämpfens besteht darin, dass man zwei Glasstäbe auf ein Wasserbad legt, dieses zum Kochen bringt, und das Papier so darauf legt, dass der aufsteigende Dampf dasselbe 2 oder 3 Minuten lang berührt. Ein Papier, welches mit Chlorkalium, Bromkalium oder Jodkalium präpariert und getrocknet ist, dann auf einer angesäuerten Silbernitratlösung schwimmen gelassen und gut gewaschen wurde, darauf mit einer starken Lösung von unterphosphorigsaurem Natron gezeichnet und 2 oder 3 Minuten lang gedämpft wurde, lässt die Zeichnung entwickeln, so dass sie schwarz wie Tinte auf weissem Grunde erscheint. Die Anwendung von Hitze gibt bloss tiefere Schwärzen, man kann aber auch ohne Erwärmung ein kräftiges Bild entwickeln.

(Ein ähnliches Resultat kann man erzielen, wenn man statt des unterphosphorigsauren Salzes eine verdünnte Lösung von Alkalihydrat mit einer oxydierbaren organischen Substanz verwendet. Mit Milchzucker ist die Wirkung sehr energisch und die Anwendung von Hitze nicht nötig.)

Diese beiden Reaktionen sind nur die ersten Schritte, welche, wenn sie fortgesetzt werden, zur Bildung des sichtbar gefärbten Photosalzes führen. Interessant ist hierbei, dass das unterphosphorigsaure Natron, das so augenfällige Wirkungen wie die beschriebenen ausübt, doch keine wie immer geartete Entwicklungsfähigkeit besitzt.

II.

Die beiden Bilder, und zwar dasjenige, welches durch das Licht und jenes, welches durch unterphosphorigsaures Natron erzeugt sind, werden ganz gleichmässig von Reagentien angegriffen.

Als ein Beispiel dieser Gleichartigkeit will ich zuerst die Wirkung der Salpetersäure anführen.

Chlorid-, Bromid- und Jodidpapiere wurden einem mässigen zerstreuten Lichte unter einer Schablone so lange ausgesetzt, bis ein latentes Bild entstand; das Chlorid- und Bromid-Papier 4 oder 5 Sekunden, das Jodidpapier 20 oder 25 Sekunden lang. Diese Papiere wurden dann in zwei Teile geschnitten und die eine Hälfte von jedem wurde fünf Minutèn lang in starke Salpetersäure getaucht. Dann wurden diese Hälften mehrere Stunden lang gewaschen und zusammen mit den anderen Hälften entwickelt. Das Resultat war: Das latente Bild war im Chlorsilber fast ganz unverändert; im Bromsilber etwas angegriffen, aber noch immer ziemlich kräftig; im Jodsilber vollständig zerstört.

Ähnliche Teile derselben Papiere wurden nun mit unterphosphorigsaurem Natron gezeichnet und auch in zwei Teile geschnitten, wovon die eine Hälfte genau so mit Salpetersäure behandelt wurde, wie beim vorigen Versuche. Das Resultat war genau dasselbe wie beim Lichtbilde. Die Striche auf der Hälfte des Chlorsilberpapieres, die mit Salpetersäure behandelt waren, kamen beim Entwickeln eben so scharf und schwarz wie bei der ungesäuerten Hälfte; das Bromidpapier zeigte die Zeichnung durch die Säure etwas geschwächt, aber noch sehr deutlich; auf dem Jodsilberpapiere erschien aber keine Spur eines Bildes. Das Resultat war daher in jeder Beziehung das gleiche; was auf die eine Art widerstand, tat dies auch auf die andere Art, und was hier zerstört wurde, erschien auch beim anderen zerstört.

Ein anderer Beweis liegt in der Wirkung von Alkalihaloiden auf das latente Bild.

Belichtete Chlorsilber-, Bromsilber- und Jodsilberpapiere wurden eine halbe Stunde lang mit kalter, mässig starker Lösung von Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium behandelt und dann entwickelt. Er wurde nun gefunden, dass alle drei Proben die Einwirkung von Chlor- und Bromkalium ziemlich gut ertrugen; die Bilder waren etwas geschwächt, aber immerhin kräftig genug; wo aber Jodkalium verwendet wurde, war das latente Bild völlig zerstört.

Der sichtbare Effekt von Alkalihaloiden auf die Photosalze stimmt nun völlig mit dem Effekte auf das latente Bild

überein. Chlorkalium oder Bromkalium in mässig starker Lösung haben kalt angewendet, auf die Photosalze fast gar keine Wirkung; Jodkalium dagegen zerstört sie rasch.

Man muss daher annehmen, dass die Wirkung sowohl von Salpetersäure als auch von Chlor-, Brom- und Jodkalium auf das latente Bild, das vom Lichte in Silberhaloiden erzeugt wurde, genau dieselbe ist, wie auf die korrespondierenden Photohaloide.

III.

Die Einwirkung von unterphosphorigsauren Alkalien auf Chlorsilber gibt immer Veranlassung zur Entstehung direkter Bilder, welche dunkler sind als der Grund, auf dem sie erzeugt wurden. Dieselbe Substanz bewirkt einen Eindruck auf Bromsilber, der bei der Entwicklung ein direktes oder umgekehrtes Bild gibt, so dass damit ein vollkommener Parallelismus als erwiesen erscheint.

Die umgekehrte Lichtwirkung, auch Solarisation genannt, zeigt sich wie folgt: Eine dem Lichte exponierte Bromsilberschicht, deren eine Hälfte von einem undurchsichtigem Blatte bedeckt ist, erhält durch das Licht auf der unbedeckten Hälfte einen Eindruck, welcher ein entwicklungsfähiges Bild gibt. Dieser Eindruck wächst an Kraft mit der Dauer der Lichtwirkung bis zu einem gewissen Zeitpunkte, dann aber geht er zurück und erreicht endlich einen Zustand, in welchem er weniger entwicklungsfähig ist als vor der Lichtwirkung. Alle Bromsilberschichten, wenn sie auch gar nicht dem Lichte ausgesetzt waren, werden sich nach einer gewissen Zeit im Entwickler schwärzen. Der Teil nun, welcher durch das Licht zu einem umgekehrten Bilde gemacht wurde, widersteht der Entwicklungsflüssigkeit besser als der unbelichtete Teil des Bromsilbers und erscheint nach genügend langer Hervorrufung hell auf dunklerem Grunde und wird daher ein umgekehrtes Bild genannt. Über die Ursache dieser Wirkung sind wir noch immer ziemlich im Dunklen. Wenn die fortgesetzte Lichtwirkung nur den Effekt hat, den bewirkten Eindruck wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzurufen, so würde

dies zu der Erklärung führen, dass die länger dauernde Lichtwirkung ihr eigenes Werk wieder vernichtet; aber das Faktum, dass die Schicht alsdann gegen den Entwickler widerstandsfähiger ist als vor der Belichtung, zeigt, dass eine uns unbekannte Lichtwirkung im Spiele ist. Diese umgekehrte Wirkung kann unmöglich in einer Oxydation ihren Grund haben, wie behauptet wurde, denn unterphosphorigsaure Salze reduzieren und können gewiss nicht oxydieren.

Die umgekehrte Lichtwirkung auf Bromsilber findet ihr Analogon in der Wirkung des unterphosphorigsauren Natrons.

Wenn wir ein Bromsilberpapier nehmen (es ist hierbei gleichgültig, ob das Bromsalz oder das Silbernitrat zuerst aufgetragen wurde, aber für die Experimente über die Umkehrung des Bildes ist es notwendig, dass eine reine neutrale Silberlösung verwendet, dass nach dem Auftragen der zweiten Flüssigkeit das Papier sorgfältig gewaschen werde, sowie auch, dass alle diese Arbeiten bei völlig inaktinischem Lichte vorgenommen werden) und darauf mit einer starken Lösung von unterphosphorigsaurem Natron eine Zeichnung machen und dann dieses Papier in oxalsaures Eisenoxydulkali tauchen, werden wir ein direktes Entwicklungsbild erhalten; das heisst, die Zeichnung wird dunkler sein als der Grund.

Wenn wir nun fortgesetzt die unterphosphorigsaure Lösung verdünnen, werden wir endlich einen Grad erreichen, in welchem die Zeichnung bei der Entwicklung vom Grunde nicht mehr zu unterscheiden ist; wenn wir nun die Verdünnung noch weiter fortsetzen, sehen wir zu unserem Erstaunen die Zeichnung wieder erscheinen, aber diesmal umgekehrt, das heisst heller als der Grund. Dieses Resultat erhält man mit einer Lösung von ungefähr 2%. — Die ersterwähnte Wirkung erscheint bei einer 25—30% Lösung, so dass wir also gerade entgegengesetzte Effekte erzielen, je nachdem wir die unterphosphorigsaure Lösung stärker oder schwächer verwenden. Hier ist die Gleichartigkeit wohl überraschend, aber sie ist nicht vollständig; wenigstens ist es unaufgeklärt, warum die Wirkung in beiden Fällen in entgegengesetzter Richtung

stattfindet. Alle übrigen Reaktionen zeigen aber eine vollkommene Identität.

Die Zeitdauer bringt mitunter dieselbe Wirkung zustande wie die Verdünnung. Ein gezeichnetes Papier, welches 24 oder 48 Stunden lang beiseite gelegt wurde, gibt zuweilen dann ein umgekehrtes Bild, während es gleich nach der Zeichnung ein direktes gab. Diese Zeitwirkung ist aber sehr unsicher und, wie ich glaube, nur eine ausnahmsweise; ich habe manche Proben mehrere Stunden, bis zu mehreren Wochen liegen lassen, die mir immer nur direkte Bilder, selten umgekehrte, gaben. Aber das Experiment mit der entgegengesetzten Wirkung der starken und schwachen Lösung ist völlig zuverlässig und trifft immer zu.

Wir können ferner das Licht und das unterphosphorigsaure Salz ineinander wirken lassen, so dass eines das Bild des anderen umkehrt. Um das Salz die Lichtwirkung umkehren zu lassen, nehme ich Bromsilberpapier, exponiere es einige Sekunden lang dem zerstreuten Tageslichte; dann mache ich in der Dunkelkammer mit einem benetzten Glasstabe Zeichnungen darauf; bei der nun folgenden Entwicklung mit Eisenoxalat erscheinen die gemachten Striche heller als der Grund. Oder was vielleicht noch merkwürdiger ist: wenn ich zwei Papiere nehme, lasse eines in der Dunkelkammer zurück und exponiere das andere 5—20 Sekunden lang dem zerstreuten Tageslichte, mache dann auf beide Blätter mit einer starken Hypophosphitlösung eine Zeichnung, lasse die Lösung einige Minuten wirken und lege dann beide Blätter in den Entwickler, so erscheinen in dem einem Falle die Striche schwarz auf hellem Grunde, auf dem andern Blatte (welches dem Lichte exponiert war) hell auf dunklem Grunde.

Wir haben hier das unterphosphorigsaure Salz die Lichtwirkung nachahmen sehen; es hat das latente Bild ebenso umgekehrt, wie es eine verlängerte Lichtwirkung getan hätte. Ich will nun noch zeigen, dass das Licht die Salzwirkung ebenfalls nachahmen und die Wirkung des unterphosphorigsauren Natrons oder irgend eines anderen Reduktionsmittels ebenfalls umkehren kann.

Wenn wir rotes oder purpurnes Bromsilber nehmen, das bei Ausschluss von Licht bereitet wurde, dabei dieselbe Vorsicht anwenden wie bei der Bereitung der Trockenplatten und das Photosalz auf Papier auftragen (es ist zweckmässig aber nicht unbedingt notwendig, etwas Gelatine zuzumischen, um das Photosalz auf dem Papiere besser haften zu machen, damit es die folgenden Operationen aushalten kann), trocknen dasselbe und exponieren es dem Tageslichte unter einer Schablone, so wird man im Eisenoxalatentwickler einen höchst merkwürdigen Effekt wahrnehmen. Alle dem Lichte ausgesetzt gewesenen Stellen werden ein umgekehrtes Bild zeigen, d. h. heller auf dem dunklen Grunde erscheinen; dies geht so weit, dass, wenn wir auch so lange exponieren, dass wir schon ein deutliches starkes Bild sehen, das dunkler als der Grund ist, doch bei der Entwicklung dieses dunklere Bild heller auf dunklem Grunde zum Vorschein kommt. Ich habe sogar einige Proben, welche fast weisse Figuren auf einem intensiv schwarzen Grunde zeigen; vor der Entwicklung waren diese Figuren aber durch die Lichtwirkung braun geworden auf rosa purpurnem Grunde. Ich habe wenige Resultate gesehen, die überraschender gewesen wären als diese.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass rotes Photobromid trotz seiner intensiven Färbung sich gegen Licht so verhält, wie normales Bromsilber, welches eine so starke Lichtwirkung erhalten hat, dass eine weitere Fortsetzung derselben eine Umkehrung bewirken würde, und dass ein weitaus grösseres Verhältnis seiner Moleküle in Tätigkeit ist. Bei dem latenten Bilde, das durch das Licht im normalen Bromid gebildet wurde, scheint es, dass die veränderten Partikelchen, obwohl zahlreich genug, um ein Entwicklungsbild zu geben, doch nicht so zahlreich sind, um wahrnehmbar zu werden oder um die Farbe zu verändern. Das Photobromid hingegen besteht in seiner ganzen Masse aus diesen Partikelchen, darum, bringt es, wenn es dem Lichte ausgesetzt wird, die Partikelchen um eine Stufe weiter, d. h. die Lichtwirkung bringt sie zum umgekehrten oder „solarisierten“ Zustande, die vom Lichte getroffenen Teile entwickeln sich daher weniger dicht, als die nicht belichteten.

So kann nun das Licht die Stelle des unterphosphorigsauren Salzes übernehmen und dieses kann andrerseits die Lichtwirkung nachahmen; jedes von beiden kann ein direktes Bild erzeugen, jedes ein umgekehrtes, und jedes von beiden kann das andere umkehren.

Es scheint also, dass in all' den zahllosen Experimenten, mit welchen es möglich ist die Photosalze mit der Substanz des latenten Bildes zu vergleichen, sich jene als völlig identisch mit diesem zeigen. Die Beweise, welche auf die Entwicklung gegründet sind und hauptsächlich die Umkehrung des unsichtbaren Bildes erscheinen sehr bedeutungsvoll und sie erhalten noch eine weitere Unterstützung durch die absolute Gleichartigkeit von Reaktionen, welche die Photosalze und die Substanz des latenten Bildes zeigen.[30])

Die Frage der Gleichartigkeit der Photosalze mit den Produkten der Lichtwirkung auf Silberhaloide mag nun vielleicht mit einigem Vertrauen auf die gesammelten und hier vorgelegten Beweisgründe offen gelassen werden, doch hoffe ich vielleicht schon in kürzester Zeit so weit vorgeschritten zu sein, um Erfahrungen in einer anderen Richtung publizieren zu können.

Diese Abhandlung (Photographic News, London 1887 S. 385 u. f.) ist datiert Philadelphia 21 März 1887.

Übertragung des latenten Bildes.

Mit dem Worte Übertragung des Bildes möchte ich gewisse Wirkungen auf die empfindliche Silberschicht bezeichnen, die an und für sich merkwürdig, aber von besonderem Interesse sind, wenn man sie mit dem Gegenstande meiner früheren Abhandlungen zusammenhält.

---

[30]) Die allerdings ausserordentlich interessante Gleichartigkeit der Wirkung des Hypophosphites und des Lichtes, über die sich noch weitere Versuche lohnen würden, kann natürlich in keiner Weise als Argument für die Annahme eines Subhaloides herangezogen werden, da ja, wie in der vorhergehenden Note angedeutet wurde, auch kein Grund vorliegt, bei der Reduktion der Silberhaloide durch Hypophosphit etwas anderes als Silber anzunehmen.

In jenen Abhandlungen wurde gezeigt, dass es möglich ist, auf einer Schicht von einem Silber-Haloid, -Chlorid, -Bromid oder -Jodid, mit einer Lösung von unterphosphorigsaurem Natron Zeichen zu machen, welche vollständig entwicklungsfähig sind, genau so wie wenn sie von einem Lichteindrucke herrührten, die aber trotzdem von der Lichtwirkung gänzlich abhängig sind.

Ich will nun zeigen, dass es möglich ist, ein vollständiges Bild auf einer Silberhaloidschicht zu entwickeln, z. B. die Kopie eines Negativs, ohne das Silberhaloid weder dem Lichte auszusetzen, noch mit unterphosphorigsaurem Natron zu behandeln, ohne dasselbe überhaupt vom Momente seiner Bildung bis zur Entwicklung irgend einer Behandlung zu unterwerfen. Die Haloidschicht wird schon mit dem darauf fertig gebildeten Bilde erzeugt.

Zu diesem Experimente ist fast jedes Silbersalz geeignet; Citrat, Benzoat, Pyrophosphat, Tartrat usw. sind hierzu sehr gut brauchbar. (Einige Silbersalze, besonders das phosphorsaure Silber, unterliegen einer leichten Reduktion selbst im Dunkeln; diese sind daher zu diesem Zwecke weniger geeignet.)

Die Schicht eines passenden Silbersalzes wird in der gewöhnlichen Weise auf Papier dargestellt und einige Sekunden lang unter einem Negative dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Hierauf wird das Salz in der Schicht in Chlor- oder Bromsilber verwandelt, indem man das Papier einige Minuten in die entsprechend verdünnte Säure taucht. Gewöhnliche Salzsäure kann mit 6 T. Wasser verdünnt werden; die Bromwasserstoffsäure des Handels mit 2 oder 3 Volumteilen Wasser; die genaue Einhaltung einer bestimmten Konzentration ist nicht nötig. Nach einem kurzen Bade muss die Säure ausgewaschen werden, und es erübrigt nur noch, die Schicht, die jetzt aus reinem Silberhaloid besteht, in Eisenoxalat-Entwickler zu tauchen, um das Bild sofort erscheinen zu sehen. Das Chlor- oder Bromsilber, in das die oben erwähnten Salze durch die Halogensäure rasch verwandelt wurden, wird somit schon mit dem im Augenblicke des Entstehens darin befindlichen Bilde erzeugt.

Man sieht also, dass, obwohl die Substanz, auf der das Bild durch das Licht erzeugt wurde, völlig zersetzt und total verändert ist, das Bild dennoch unverändert blieb und nur mit all seinen Details auf die neugebildete Silberhaloidschicht übertragen wurde.

Es erscheint daher erwiesen, dass die Lichtwirkung auf alle Silbersalze, von welchen ein solches Bild übertragen werden kann, durchaus ähnlich sein muss der Lichtwirkung auf Silberhaloide. Und daraus folgt der wichtige Schluss, dass alle derartigen Silbersalze fähig sein müssen, Subsalze zu bilden, denn sonst könnte das Bild unmöglich auf die beschriebene Weise übertragen werden. Bei den meisten Silbersalzen wurde das Bestehen von solchen Subsalzen bisher weder beobachtet noch vorausgesetzt, und wenn ich nicht irre, wurde die Existenz eines Subsalzes speziell beim Silberphosphat ausdrücklich verneint. Das Bild aber, welches durch das Licht auf Silberphosphat erzeugt wird, kann übertragen werden, demzufolge muss ein Subsalz desselben existieren.[31])

Diese Resultate haben auch eine bestimmte Beziehung zu dem Gegenstande meiner vorigen Abhandlung. Ich habe darin nachzuweisen versucht, dass die Silberphotosalze, die auf

---

[31]) Neuere Forschungen (vergl. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901, S. 35 u. f., ferner Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905,. S. 59; im übrigen vergleiche man mein Buch „Kolloidchemie und Photographie") haben die Existenz von Silberoxydul und seinen Salzen (wohl bis auf das Guntz'sche Silberfluorür) als unbegründet erwiesen und dargetan, dass es sich bei den vermeintlichen Silbersubsalzen stets um kolloides Silber gehandelt hat. Auch bei den Lea'schen „Übertragungsversuchen" kommt man mit der Annahme von Ag vollständig aus. Bei der Belichtung der Silbersalze wird sich stets Silber in kolloider Form bilden, das auch bei dem von mir nachgeprüften Oxalat und Phosphat nach starker Schwärzung im Lichte sehr leicht löslich in Salpetersäure war. Behandelt man ein derartiges Gemisch von z. B. Silberoxalat und dem durch Belichtung aus ihm entstandenen Silber mit Salzsäure, so bildet sich Chlorsilber, das mit einem Teil des durch die Lichtwirkung kolloid reduzierten Silbers Photochlorid bildet. Erst die Überführung in das im unbelichteten Zustande gegen Entwickler relativ widerstandsfähige Haloidsalz gestattet den Entwicklungsprozess, während die leicht reduzierbaren Oxalate usw. sich nicht verschieden rasch entwickeln, ob sie belichtet sind oder unbelichtet.

rein chemischem Wege dargestellt wurden, völlig gleichartig sind mit den Produkten, die das Licht in den Silberhaloiden erzeugt, und zwar nicht nur mit dem Material des unsichtbaren Bildes, sondern auch mit dem des sichtbaren Bildes, das durch verlängerte Lichtwirkung entsteht oder vielmehr mit den charakteristischen Bestandteilen dieses Materials. Was nun diese letztere Gleichartigkeit betrifft, so zeigte ich, dass, obwohl das hellgefärbte Photochlorid durch direkte Lichtwirkung auf Chlorsilber nicht erhalten werden kann, es doch auf indirektem Wege sich bilden kann, indem das Licht auf andere Silbersalze einwirkt und dieses Produkt dann mit Salzsäure behandelt wird.

Es mag eingewendet werden, dass in dieser Beweiskette ein Glied fehlt, und zwar der Beweis, dass das Photochlorid, das durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dem Lichte exponierte Silbersalze (nicht Chloride) gebildet wird, von derselben Beschaffenheit sei, wie das, welches durch direkte Lichtwirkung auf Chlorsilber entsteht. Die oben beschriebenen Resultate ergänzen nun diese Lücke, wenn eine solche vorhanden war, und beweisen, dass das Photochlorid, das mittelst Salzsäure in Silbersalzen (nicht Chloriden) nach der Lichteinwirkung gebildet wird, dieselbe Entwicklungsfähigkeit besitzt wie das Material des latenten Bildes, das in gewöhnlichem Chlorsilber gebildet wurde.

Aber selbst dieser Beweis wird vielleicht für anfechtbar gehalten werden. Man mag vielleicht hervorheben, dass es nicht völlig erwiesen sei, dass die Halogensäure mit dem Sichtbarwerden des entwickelten Bildes irgend etwas zu tun habe, da doch gewiss das Bild schon in der Original-Silberschicht entstanden war. Dieser Einwurf wäre aber schlecht gewählt und man kann ein Experiment auf zwei Arten machen, von welchen jedes den Einwand entkräftet.

Die meisten Silbersalze sind in Salpetersäure löslich. Nach dem Zusatze der Halogensäure kann diese ausgewaschen und das Papier in Salpetersäure gelegt werden, bis jede Spur des ursprünglichen Salzes (vorausgesetzt, dass eine geringe Menge der Einwirkung der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entgangen wäre) entfernt ist und bis man vollkommen sicher sein kann,

dass in der Schicht nichts als das Silberhaloid enthalten ist. Wenn diese Vorsichtsmassregel angewendet wurde, wird die Entwicklung nicht nur nicht beeinträchtigt erscheinen, sondern um so kräftiger und brillanter hervortreten. Es erhellt also daraus, dass nur das Silberhaloid die eigentliche Basis für die Entwicklung gibt.

Ein anderes, sehr bestimmtes Experiment kann auf folgende Art gemacht werden: Ein Papier, welches mit weinsaurem, oxalsaurem oder fast jedem anderen Silbersalze präpariert ist, soll ungefähr eine Minute lang einem starken Lichte ausgesetzt werden, jedoch nicht unter einem Negative. Sodann nimmt man dasselbe in die Dunkelkammer und macht hier mit einem Glasstabe oder mit einem Pinsel, welche in verdünnte Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure getaucht waren, eine Zeichnung darauf. Nachdem man die Säure 5 oder 10 Minuten wirken liess, wird sie weggewaschen, das Papier in Salpetersäure getaucht und nach nochmaligem Waschen kann dasselbe in einen Entwickler kommen, wo die Zeichnung schwarz auf weissem Grunde erscheinen wird. Dieses Experiment gibt ein schlagendes Resultat. Die Behandlung mit Salpetersäure kann wohl weggelassen werden, aber dann ist die Zahl der Salze, welche hierzu verwendet werden können, viel mehr begrenzt. Die vier Salze, welche oben zuerst genannt wurden, geben auch ohne Salpetersäure-Behandlung gute Resultate, aber einige Silbersalze verändern sich selbst im Dunkeln aus freien Stücken, wenn man sie einige Zeit liegen lässt und wenn sie auch nicht dem Lichte ausgesetzt waren, schwärzen sie sich im Entwickler über die ganze Oberfläche. Weinsaures Silber ist eines der besten Salze für diese Experimente, obwohl Pyrophosphat, Citrat, Oxalat und noch einige andere Salze fast ebenso gute Resultate geben. Schwefelsaures, brechweinsteinsaures, phosphorsaures, salpetrigsaures und arsenigsaures Silber geben jedoch nur nach Behandlung mit Salpetersäure befriedigende Resultate.

Mit einem Salze, wie dem Tartrat oder Oxalat, zeigt sich das Experiment sehr überraschend. Das damit getränkte Papier wird über die ganze Oberfläche dem Lichte ausgesetzt

und dann in der Dunkelkammer einfach mit verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure gezeichnet und gewaschen. Im Entwickler werden sich nun alle mit der Halogensäure gemachten Zeichnungen schnell schwärzen und damit erstens beweisen, dass der Lichteffekt von dem einen Salze auf das andere übertragen wurde, und zweitens, dass der auf das Chlorid oder Bromid übertragene Lichteffekt für den Entwickler viel empfänglicher ist als derjenige im ursprünglichen Salze. Es scheint keine unrichtige Erklärung dieses letztgenannten Faktums zu sein, dass die grössere Empfindlichkeit der Haloidverbindungen in ihrer Fähigkeit liegen mag, sich mit den eigenen Subsalzen zu verbinden, so dass die Reduktion vielleicht mit diesen Substanzen beginnt und sich dann erst rasch auf das Normalhaloid ausdehnt, mit welchem es verbunden ist; dass aber andererseits die übrigen Silbersalze diese Fähigkeit, sich mit den eigenen Subsalzen zu verbinden, nicht besitzen und demzufolge von der Entwicklungsflüssigkeit viel langsamer und unvollständiger angegriffen werden können. Mag nun diese Auslegung korrekt sein oder nicht, jedenfalls ist sie nicht unwahrscheinlich.[32])

Im Verlaufe dieser Untersuchungen beobachtete ich zufällig ein merkwürdiges Faktum, dass nämlich bei einem Papiere, welches mit einem Silbersalze (nicht mit einem Haloide) imprägniert, dem Lichte ausgesetzt und dann mit Salzsäure gezeichnet wurde, der Effekt einer kurzen Belichtung, soweit es im Entwickler erkennbar war, gerade so gross war, wie bei einer langen Belichtung. Ein Stück Papier wurde bei nicht aktinischem Lichte mit einem beliebigem Silbersalze getränkt und dann zwischen die Blätter eines geschlossenen Buches so gelegt, dass bloss ein Ende hervorragte. Das Buch wurde nun ans Licht gebracht und bei schwachem Sonnenlichte das präparierte Papier nach und nach herausgezogen, so dass verschiedene Teile desselben eine verschiedene Belichtung von 400 Sekunden bis herab zu 3 Sekunden erhielten. Mit verdünnter Salzsäure wurden nun eine Anzahl Marken parallel zu

[32]) Auch diese Versuchsserie erklärt sich leicht nach dem in der vorhergehenden Note Gesagten.

dem Rande des Papieres so angebracht, dass jedes Zeichen einer verschiedenen Exposition von 3 bis 400 Sekunden entsprach. Die Papiere wurden nun mit Salpetersäure behandelt, gewaschen und entwickelt. Dieselben liegen vor mir, während ich dies schreibe, und es ist mir unmöglich, nach dem Aussehen zu beurteilen, welcher Teil die 3 Sekunden und welcher die 400 Sekunden Belichtung erhalten hat. Die Zeichen sind völlig gleich in der Stärke auf jedem Papier, von einem Ende bis zum andern. Die hierzu verwendeten Silbersalze waren: benzoesaures, wolframsaures, phosphorsaures, pyrophosphorsaures und weinsaures Silber. Die kurze Belichtung gab einen genügenden Eindruck für die Entwicklung, die lange Belichtung bewirkte auch nicht mehr.

* * *

Bei dieser Reihe von Abhandlungen hatte ich den Zweck im Auge, eine neue Auslegung der eigentlichen Natur des unsichtbaren photographischen Bildes zu bieten, und damit zu zeigen, dass dasselbe weder aus dem normalen Silberhaloid in physikalischer Modifikation, noch aus einem Subsalze als solchem bestehe, sondern lediglich aus einer Verbindung des Normalsalzes mit einem Subsalze. Dass die Subsalze damit ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien verlieren und dafür eine Beständigkeit erhalten, welche mit der grossen Beständigkeit des latenten Bildes übereinstimmt, das, obwohl es ein Reduktionsprodukt ist, doch selbst einem so kräftigen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, einen ganz beträchtlichen Widerstand bietet.

Ferner dass die Verbindung des Normalsalzes mit dem Subsalze, die das Material des latenten Bildes gibt, auf rein chemischen Wege erhalten werden kann, ohne jede Mitwirkung des Lichtes. Dass die Form jener „Photosalze“, wie ich dieselben zu benennen vorgeschlagen habe, die mit dem Stoffe des unsichtbaren Bildes übereinstimmen, entweder ganz oder nahezu farblos sind, dass aber auch andere Farben existieren, welche schöne und oft ganz intensive Färbung besitzen.

Mit dem Chloride zeigen einige dieser schön gefärbten Formen eine auffällige Tendenz, die natürlichen Farben wiederzugeben, in einigen Fällen mit deutlich markierten reinen Farbentönen. Somit haben wir einen Schritt getan zur Lösung der Aufgabe: Die Bilder von Gegenständen in ihren natürlichen Farben zu erhalten, auf einem ganz neuen Wege und hoffentlich mit besserer Aussicht auf vollständigen Erfolg, als mit irgend einer der älteren Methoden.

(Das Original befindet sich in: The Photographic News, London 1887. S. 449 u. f.)

Über Verbindungen des Chlorsilbers mit anderen Metallchloriden.[38])

In einer Reihe von Abhandlungen, welche ich vor kurzem veröffentlichte, habe ich die Ansicht entwickelt, dass das vorzüglichste und charakteristischste Produkt der Lichtwirkung auf die Silberhaloide eine Verbindung dieses selben Haloides mit einem kleinen Bruchteile seines eigenen Subsalzes ist.

Das war das Resultat meiner Analyse und der daraus gezogene Schluss wurde noch unterstützt durch die Tendenz der Silberhaloide, sich leicht mit anderen Körpern zu verbinden, wie z. B. mit Farbstoffen und anderen organischen Substanzen, welche, wie ich gefunden habe, eine eigentümliche Neigung besitzen mit den Silberhaloiden solche Verbindungen einzugehen, die ganz ausserhalb der Gesetze der Atomverhältnisse liegen.

Diese Meinung findet aber noch eine weitere Bestätigung in einem anderen Argument und in einem mehr parallel laufenden Falle, denn es scheint, dass Chlorsilber (und zweifellos alle Silberhaloide) sich mit kleinen Mengen von anderen Metallchloriden verbinden kann. Dass eine wirkliche Verbindung

---

[38]) Diese Abhandlung Carey Lea's wurde deswegen hier mit aufgenommen, weil Lea aus jenen Verbindungen des Chlorsilbers mit andern Chloriden eine Stütze für seine Subhaloidtheorie erblickt.

stattfindet, wenn sie auch ausserhalb der Atomverhältnisse liegt, wird durch zwei Tatsachen verbürgt; erstens dass das Chlorid, mit welchem sich das Silberhaloid verbindet, trotzdem es in Wasser leicht löslich ist, doch nicht wegzuwaschen ist; ferner dass die Eigenschaften des Chlorsilbers merklich durch das andere Chlorid verändert werden.

Diese Verbindung mit einem anderen Metallchloride ist ein der Theorie über die Photosalze viel näher liegender Fall als diese Verbindung mit den Farbstoffen; denn wenn man feststellen kann, dass Chlorsilber fähig ist, eine kleine Menge Eisenchlorid oder ein anderes Chlorid aufzunehmen und dieses so festzuhalten, dass es durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann und auch mit Chlorwasserstoffsäure nur schwer zu trennen ist, so ist auch die Annahme zulässig, dass das Silberhaloid leicht eine beständige Verbindung mit einem geringen Teile seines eigenen Subsalzes bilden kann.

In allen diesen Verbindungen zeigt sich, dass immer eine grössere Menge Silberhaloid mit einer kleineren der anderen Substanz sich verbindet, gleichviel, ob diese ein Farbstoff, ein Metallchlorid oder ein Silbersubsalz sei; das Verhältnis ist bei allen ziemlich gleich und ich glaube demnach mit Berechtigung sagen zu können, dass meine Annahme über die Natur der Photosalze durch die Existenz vieler analoger Verbindungen eine Bekräftigung gefunden hat.

Die Verbindung des Silberchlorides mit anderen Metallchloriden geht, wenn sie in gelöstem Zustande sich befinden, im Momente der Fällung vor sich.

Chlorsilber mit Eisenchlorid. Wenn man zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure zuerst Eisenchlorid und dann Silbernitrat setzt, so ist das gefällte Chlorsilber nicht weiss, sondern lederfarbig. Das Eisenchlorid, welches mit dem Chlorsilber verbunden ist, kann durch Waschen mit Wasser nicht entfernt werden. Schütteln mit Chlorwasserstoffsäure entfernt wohl einen Teil, aber nicht alles. Es ist auch merkwürdig, dass selbst dieser kleine zurückgebliebene Teil die Lichtempfindlichkeit des Silbers gewaltig vermindert. Um eine genauere Vergleichung anzustellen, wurden zwei Mengen Chlorsilber gefällt; die eine mit reiner Salzsäure geschüttelt, um

einerseits alles nur lose gebundene Eisen zu entfernen und dann um beide (mit Ausnahme des Zusatzes vom Eisenchlorid) unter vollkommen gleichen Bedingungen herzustellen. Dann wurden beide gewaschen, und als sie zu gleicher Zeit der Lichtwirkung ausgesetzt wurden, erschien der Unterschied in der Empfindlichkeit ganz ausserordentlich. Das normale Silberchlorid war schon zu einem Violett gelangt mit einer Exposition, die bei dem anderen eine kaum bemerkbare Wirkung hatte. Selbst nachdem zerstreutes Licht 2 Stunden einwirkte, war der Unterschied noch immer überraschend.[34])

Chlorsilber mit Kobaltchlorid. Wenn Chlorkobalt zu Chlorwasserstoffsäure und dann eine Silbernitratlösung zugesetzt wird, erhält man einen rötlich-gelben Niederschlag, dessen Lichtempfindlichkeit geringer ist als derjenige des reinen Chlorsilbers, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so gross wie bei der Verbindung mit Eisenchlorid.

Chlorsilber mit anderen Chloriden. Sowohl Nickel als auch Manganchlorid verbinden sich mit dem Chlorsilber, wenn dieses mit jenen Salzen zusammen gefällt wird. Kupferchlorid scheint aber keine Verbindung einzugehen; dagegen zeigt Goldchlorid[35]) eine auffällige Neigung, sich mit Silberchlorid zu verbinden. Wenn man Silbernitrat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, die eine kleine Menge Goldchlorid enthält, so fällt das Chlorsilber mit einer rötlichen Farbe heraus. Fortgesetztes Waschen macht die Farbe etwas blass, scheint aber das Gold nicht zu entfernen. Nach zehnmaligem Dekantieren mit je 100 Teilen Wasser war die durch das Gold hervorgerufene Farbe noch immer sichtbar.

---

[34]) Wie ich in meinem Buche „Kolloidchemie und Photographie" gezeigt habe, kommt es bei diesen Adsorptionsverbindungen des Chlorsilbers weniger auf das Anion, als auf die Fähigkeit jener Salze zur hydrolytischen Spaltung an. So wird Eisenalaun ebensogut von Chlorsilber absorbiert wie das Eisenchlorid.

[35]) Da nach meinen Untersuchungen (siehe vorige Note) sich auch das kolloide Gold ebenso wie das kolloide Silber mit dem Chlorsilbergel zu einer sehr widerstandsfähigen Adsorptionsverbindung vereinigt, so können die Verbindungen des Chlorsilbers gerade nur mit den von Lea verwendeten Chloriden keine Beweiskraft für die Lea'sche These mehr abgeben.

Welchen Einfluss das Goldsalz auf das Chlorsilber in Betreff der Lichtemfindlichkeit übt, ist schwer zu bestimmen, da das verbundene Gold durch das Licht rasch reduziert wird, so dass das Chlorsilber, anstatt durch Violett ins Chokoladebraun überzugehen, wie es beim reinen Chlorsilber der Fall ist, mit dem Goldsalz stetig zu einem tiefen Schwarz sich verdunkelt.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindungen gebildet werden, zeigte mir die Notwendigkeit, das Silber als Chlorid durch lange andauerndes Digerieren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure analytisch zu bestimmen. Aber auch dann war es zweifelhaft, ob alles unverbundene Chlorid entfernt ist, und besonders Eisenchlorid scheint sehr hartnäckig anzuhängen. In Wirklichkeit soll das Eisen, wenn es mit Silber in Berührung kommt, fast unmöglich wieder davon zu trennen sein, und der Grund mag in der starken Affinität liegen, welche diese beiden Chloride zueinander besitzen. Daher rührt es, dass manches Silbernitrat, welches als chemisch rein verkauft wird, doch noch Eisen enthält, weil es bei der Fabrikation immer mit dem Silber gefällt wird.

Die genannten Reaktionen des Chlorsilbers sind in verschiedener Beziehung interessant.

Sie bestätigen meine Theorie, dass die Photosalze Verbindungen von zwei Silberchloriden in nicht bestimmten Verhältnissen sind, da die Existenz von anderen analogen Chloridverbindungen nachgewiesen ist.

Ferner wird die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers so sehr durch die kleinsten Spuren von Eisenchlorid verändert, dass erwiesenermassen eine Menge, welche zu klein ist, um eine sichtbare Farbenveränderung des Chlorsilbers zu bewirken, die Lichtempfindlichkeit doch merkbar alteriert, und damit ist auch der Vorgang bei der Entstehung des latenten Bildes illustriert, wo eine Quantität von Silbersubchlorid, die zu klein ist, um nachgewiesen werden zu können, doch genügt, um einen mächtigen Einfluss auf die Substanz zu üben, mit der sie sich verbunden hat.

Damit ist auch eine Erklärung gegeben für ein wohlbekanntes Faktum, welches bisher für eine Anomalie gehalten

wurde. Man wusste lange, dass eine Spur von Quecksilberchlorid dem Chlorsilber beigemengt, die Lichtempfindlichkeit desselben gewaltig herabdrückt. Dieser einzelstehende Fall erscheint jetzt nur mehr als ein Blatt einer ganzen Serie. Chlorsilber verbindet sich mit einer kleinen Menge von Sublimat, gerade so wie es sich mit anderen Chloriden verbindet, und kann auch durch Waschen nicht mehr entfernt werden.

Debray (siehe Gmelin-Kraut, Artikel: Silber) hat wirklich die Meinung ausgesprochen, dass Quecksilberchlorid durch Waschen mit Wasser vollständig entfernt werden kann. Um nun diesen Punkt klarzustellen, habe ich eine empfindliche Reaktion gesucht, um Spuren von Sublimat bei Gegenwart von Chlorsilber nachweisen zu können, und fand diese in einer Lösung von Zinnchlorür, welche mit Salzsäure stark sauer gemacht wird. Reines Chlorsilber wird von diesem Reagens nicht gefärbt, vorausgesetzt, dass das Licht sorgfältig ausgeschlossen wurde, wenn aber Quecksilberchlorid vorhanden ist, tritt sofort eine braune oder braunschwarze Färbung ein. Mit langem Waschen war es mir nie möglich, das Quecksilbersalz zu entfernen. Ich betrachte daher diese Verbindung als eine ziemlich beständige.

Alle diese Verbindungen führen zu einer Verminderung der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers, diese Wirkung ist aber umso stärker bei jenen Chloriden, welche leicht ein Äquivalent Chlor abgeben, wie z. B. beim Eisenchlorid. Quecksilberchlorid wirkt nun gerade in derselben energischen Weise.

Es könnte wohl scheinen, dass die Verminderung der Empfindlichkeit in diesen Fällen ausser Verhältnis steht zur Menge von Chlor, welche von jenen Spuren von Chloriden frei wird, die mit dem Chlorsilber verbunden sind. Vielleicht jedoch kann man die Verminderung durch eben jene Spur von Chlor erklären, welche genügt, um die beginnende Reduktion aufzuhalten.

Man muss bemerken, dass sowohl das Experiment als auch die Beobachtung fortwährend die Zahl jener Substanzen vermehren, welche sich in kleinen Mengen mit Chlorsilber

verbinden und damit die Eigenschaften desselben total verändern.

Die Herabminderung der Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers, die durch die Gegenwart gewisser anderer Chloride bedingt ist, wird unzweifelhaft in der Zukunft von grossem Werte sein, wenn man endlich wird daran gehen können, das grosse Problem zu lösen, haltbare photographische Bilder in den natürlichen Farben zu erzeugen.

Poitevin war es, wie ich glaube, welcher fand, dass seine farbigen Bilder dem Lichte besseren Widerstand leisteten, wenn sie mit Bleichlorid und Dextrin[36]) behandelt wurden. Diese Eigentümlichkeit wurde wohl beobachtet, aber der Grund dieser Wirkung blieb unaufgeklärt. Jetzt können wir die Erklärung darin suchen, dass das Bleisalz die Fähigkeit besitzt, die Reduktion aufzuhalten. Ich fand Chlorzink ebenso brauchbar wie Bleichlorid, um wieder weisses Chlorsilber durch Lichtwirkung aus gefärbtem Photochlorid herzustellen und damit jenes grosse Erfordernis der Heliochromie zu ermöglichen, dass weisses Licht im Stande sei, wieder weiss zu produzieren.[37])

(Original in The Photographic News, London 1887. S. 754 u. f.)

---

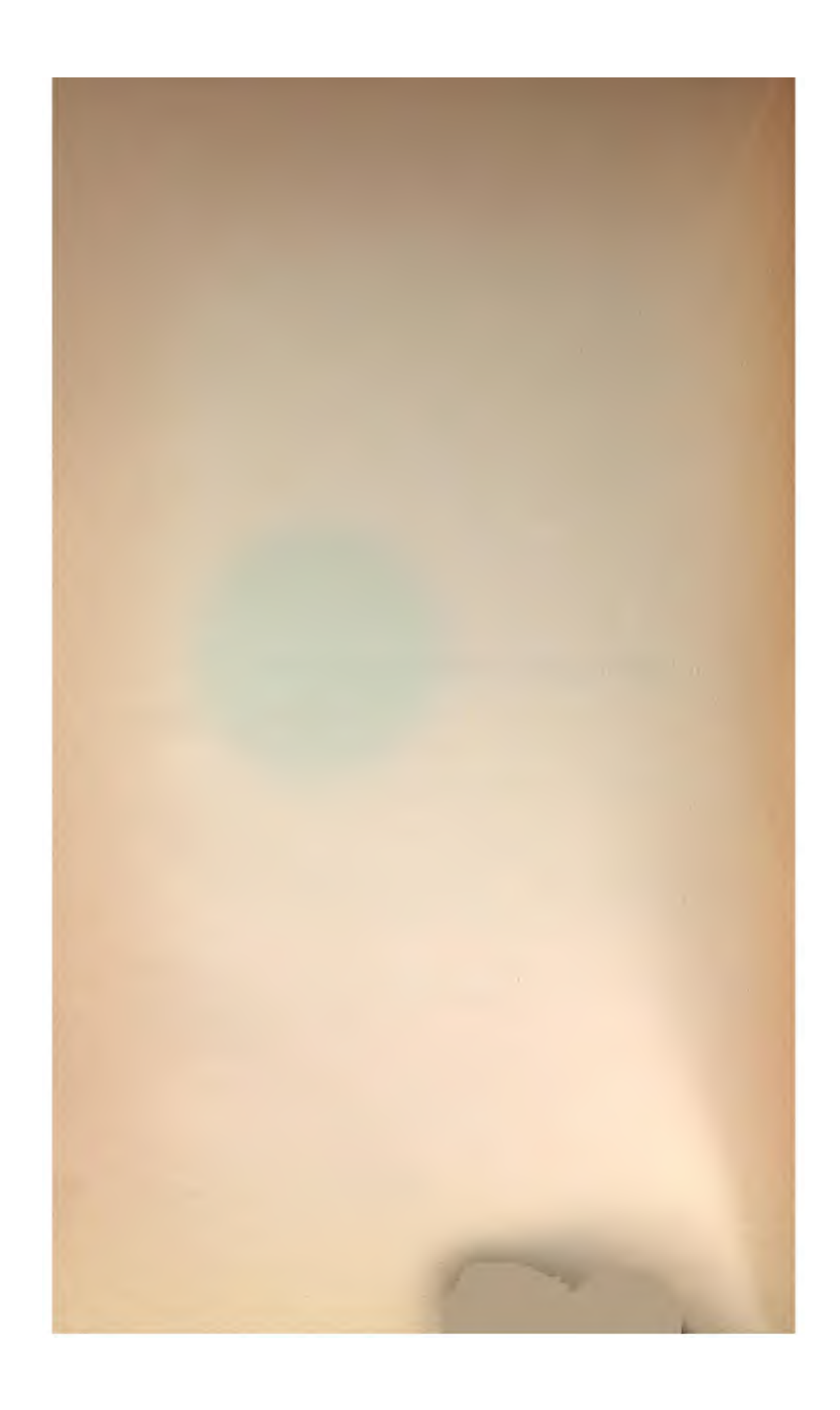
[36]) Dieser Firnis von Bleichlorid und Dextrin rührt schon von Niepce de St. Victor (Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Braunschweig 1900, S. 70) her. Poitevin (Zenker a. a. O. S. 89) verwendet als Fixiermittel stark verdünnte Schwefelsäure oder eine sehr verdünnte mit Schwefelsäure angesäuerte Quecksilberchloridlösung.

[37]) Auch hier lässt Lea wieder durchblicken, dass ihm das Prinzip der Photochromie, eine Wiederausbleichung im Lichte, klar ist. Vergl. hierzu die Noten 17 und 18.

Allotropische Formen des Silbers.[38])

---

[38]) Der Begriff „allotropisch“ deckt sich in diesem Falle völlig mit dem heute üblichen „kolloid“.



I. Abhandlung.

Silber kommt in allotropischen Formen vor, deren Eigenschaften durchaus von denen des gewöhnlichen Silbers abweichen. Es gibt drei solcher Modifikationen, die zwar untereinander in vieler Hinsicht verschieden sind, aber sich doch näher stehen, als jede derselben dem gewöhnlichen Silber. Eine derselben ist löslich im Wasser; sie geht zwar schnell in eine unlösliche Form über, wird aber durch die blosse Gegenwart eines indifferenten Stoffes, der keine chemische Wirkung darauf ausübt, wieder löslich. Eine andere Form hat die grösste Ähnlichkeit mit Gold in Farbe und Glanz.

Ob Silber aus seinen Verbindungen in seiner normalen oder in einer allotropischen Form ausgeschieden wird, hängt von dem verwendeten Reduktionsmittel ab, und es lässt sich in keiner Weise bestimmen, ob es in den Verbindungen eigentlich in der normalen oder in einer allotropischen Form vorhanden ist.[39]) Das letztere ist mindestens ebenso wahrscheinlich.

Diese allotropischen Modifikationen des Silbers sind vom normalen Silber scharf unterschieden durch Farbe sowie

[39]) Nach den heutigen Anschauungen kann in den chemischen **Verbindungen** keine Rede mehr sein von einem Einflusse der molekularen Form des in ihnen enthaltenen Metalls.

chemische und physikalische Eigenschaften. Sie stellen wahrscheinlich eine mehr aktive Form des Silbers dar, von der das gewöhnliche Silber eine polymere Form ist. Etwas ähnliches ist bereits bei anderen Metallen — Blei und Kupfer — beobachtet worden.

Da besonders in den letzten Jahren viel über die Reduktionsprodukte von Silberverbindungen geschrieben worden ist, scheint ein kurzer Überblick über das Veröffentlichte wünschenswert. Das Studium dieses Gegenstandes hat unter den damit beschäftigten Chemikern zu bemerkenswerten Abweichungen der Ansichten geführt. Fast jede aufgestellte Theorie ist durch die nachfolgenden Veröffentlichungen umgestossen worden, so dass in den Handbüchern nur völlig Unzuverlässiges zu finden ist.

Die frühesten Arbeiten waren von Faraday, sein Produkt erwies sich aber als ein Gemisch. Ihm folgte 1839 Wöhler.[40]) Ich will hier nicht in eine Kritik seiner Veröffentlichung eintreten. Wenn es diesem berühmten Chemiker gelang, durch die von ihm angewendeten Mittel ein wirkliches zitronensaures Silberoxydul zu erzielen, wie es nach seiner Analyse den Anschein hat, so scheint dasselbe keinem Chemiker nach ihm geglückt zu sein. Die nächste Veröffentlichung nach Wöhler war die von Bibra, der Wöhler's Methode anwendete, und, während er versicherte, ein ähnliches Zitrat zu erzielen, eine ganz verschiedene Zusammensetzung für die entsprechende Chlorverbindung fand; statt nämlich ein Chlorür Ag_2Cl zu erhalten, gibt er als die Zusammensetzung aus 15 übereinstimmenden Analysen die Formel Ag_4Cl_3. Ein Zitrat, welches durch einfache Einwirkung von Salzsäure solch ein Chlorid lieferte — wenn eben solch ein Chlorid existiert — konnte schwerlich die ihm von Wöhler und von Bibra zugeschriebene Zusammensetzung haben.

1882 veröffentlichte Pillitz zwei Arbeiten. Zuerst besprach er die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von Ag_4O, indem er argumentierte, dass O vierwertig sein müsse.

---

[40]) Ausführliche Angaben über die Geschichte des kolloiden Silbers finden sich bei Lottermoser, „Anorganische Kolloide“ Stuttgart 1901, S. 35 u. f.

Obwohl es sehr zweifelhaft ist, dass irgend jemand bis jetzt wirklich Ag_4O hat darstellen können, so will dies doch alles nichts sagen, wie denn so manche, aus hypothetischen Gesetzen über die Valenz gezogene Schlüsse hinfällig sind. Eine ähnliche Beweisführung würde gegen Ag_2Cl sprechen, das doch zweifellos vorhanden ist, und sie würde gegen das Vorhandensein von K_2Cl sprechen, für welches Autoritäten wie Rose, Kirchhoff und Bunsen eintreten.[41]) Pillitz untersuchte sorgfältig das durch alkalische Lösungen von Antimon und Zinn gefällte sogenannte Hemioxyd und konnte keine Spur von Ag_2O darin entdecken. Wöhler's Produkte prüfte er nicht.

Der erste, der entschieden das Vorhandensein der Wöhlerschen Reihe von Halbverbindungen bestritt, scheint Dr. Spencer Newbury gewesen zu sein. In zwei interessanten Abhandlungen beschreibt er eine Wiederholung von Wöhler's Methoden, und erklärt es für unmöglich, Produkte von fester Zusammenstellung zu erhalten. Die rote, von Wöhler für zitronensaures Silberoxydul gehaltene Flüssigkeit,

---

[41]) Nicht nur die Existenz von Ag_2Cl ist sehr fragwürdig (siehe die diesbezüglichen Bemerkungen zu der Arbeit Lea's über die Photohaloide), sondern auch die Existenz der Subhaloide der Alkalien wird neuerdings bestritten. Vergl. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. 58. Nach Zsigmondy ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass es bei den Subhaloiden der Alkalien sich um eine kolloide Lösung der betreffenden Alkalimetalle in den Haloidsalzen handelt. Zsigmondy bringt diese angeblichen Verbindungen in Analogie mit den Metallnebeln von Lorenz (siehe R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze, Teil II, Halle bei Knapp, S. 57). Von grosser Bedeutung sind in dieser Richtung die ultramikroskopischen Untersuchungen von Siedentopf (Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide, Bd I, S. 19 u. 179). Die in den verschiedensten Nuancen auftretenden Färbungen des natürlichen Steinsalzes kann man künstlich entweder durch direkte Auflösung von Alkalimetall in den Salzen oder durch Ionisation erreichen. Diese Ionisation ist möglich entweder durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen (Goldstein), oder mit radioaktiven Emanationen (Becquerel) oder auch durch Röntgenstrahlen (Holzknecht). Auch The Svedberg (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide, Bd. I, S. 144) hat kolloide Alkalimetalle dargestellt, und deren Eigenschaften unterstützen die Annahme von Siedentopf, sowie auch von Elster und Geitel über Steinsalzfärbungen, nach der es sich hierbei um eine feste kolloide Lösung von Natrium in Chlornatrium handelt.

erklärte Newbury für in Wasser fein verteiltes Silber. Muthmann kommt nach einer sorgfältigen Untersuchung von Rautenberg's Produkten zu dem Schlusse, dass dieser Chemiker völlig im Irrtume war, wenn er die Bildung von chromsauren, molybdänsauren und wolframsauren Silberoxydulen behauptete. Zunächst studierte er die rote, durch Wöhler's Verfahren erhaltene Flüssigkeit, und kommt zu demselben Schlusse wie Newbury, dass sie aus fein verteiltem, in Wasser suspendiertem Silber besteht. Ich will die Richtigkeit der Ansicht beider Chemiker nicht bestreiten, kann aber die von Muthmann für das Vorhandensein einer Lösung angewendete Probe nicht gelten lassen. Dass ein Stoff nicht durch einen Dialysator passieren will, zeigt dass er ein Kolloid ist, und ist kein Beweis dafür, dass er nicht in Lösung ist. Animalische Kohle nimmt manche Stoffe aus zweifellosen Lösungen auf; Entfärbung durch tierische Kohle ist kein Grund für die Annahme, dass die beseitigte Färbung nicht voll in Lösung war. Durch Gefrieren kann der Molekularzustand eines Stoffes verändert werden. Muthmann fand, dass, wenn die rote Flüssigkeit mit Gummiwasser gemischt und das Gummi durch Alkohol gefällt wurde, das Gummi die rote Färbung mit zu Boden führte, und schloss daraus, dass sie sich nur in Suspension befinde. Aber dasselbe geschieht bei der gleichen Behandlung mit Lakmus-Lösung, von der nur eine Spur im Wasser bleibt. Mit Hoffmann's Violett findet dasselbe statt. Und doch wird wohl niemand, wie ich denke, bestreiten, dass diese beiden Stoffe in Wasser wirklich löslich sind. Aber selbst wenn diese Beweisgründe zulässig wären, würden sie doch nicht für die demnächst zu beschreibenden Lösungen gelten, von denen durch optische Mittel nachgewiesen werden kann, dass sie wirkliche Lösungen sind. Ich werde sogleich zeigen, dass Silber in vollkommen löslicher Form existieren kann, indem es sich leicht und reichlich in Wasser löst. Von diesem Grenzpunkte ab kann es durch alle Zwischenstufen bis zur vollkommenen Unlöslichkeit hindurchgehen, indem es aber dabei stets in einer allotropischen, vom gewöhnlichen Silber verschiedenen Form bleibt. Die gebildeten Lösungen sind

so vollkommen, als die irgend eines anderen löslichen Stoffes.[42])

Wöhler's Prozess wurde dann von G. H. Bailey und G. J. Foster untersucht, welche zu dem Schlusse kamen, dass kein zitronensaures Silberoxydul entsteht, und dass Wöhler's Resultate verworfen werden müssen.

Von der Pfordten versuchte, Oxydulverbindungen des Silbers zu erhalten, indem er eine alkalische Lösung von weinsaurem Natron und ebenso phosphorige Säure auf das Nitrat einwirken liess. Seine Bestimmungen wurden nach der volumetrischen Methode gemacht und beruhen auf der Annahme, dass eine mit Schwefelsäure angesäuerte übermangansaure Lösung Silberoxydul, aber nicht metallisches Silber löst. Aber bevor ich diese Abhandlung las, hatte ich gefunden, dass Schwefelsäure, selbst mit dem zehnfachen Volum Wasser versetzt, auf fein verteiltes gewöhnliches Silber zu wirken vermag und eine leicht nachweisbare Menge davon löst.

Von der Pfordten's Schlüsse wurden so ganz hinfällig. Aber man muss zugeben, dass der Gegenstand ungemein schwierig ist. In seiner letzten Abhandlung gibt dieser Gelehrte seine Ansicht vom Vorhandensein eines Silberoxyduls auf, so dass gegenwärtig die Bildung von Ag_4O nach Wöhler's oder irgend einer anderen Methode von niemandem zugegeben wird. Dass eine solche Oxydationsstufe vorhanden sein mag, ist keineswegs unwahrscheinlich. Die Existenz von Ag_2Cl und K_2Cl scheint fast die von Ag_4O und K_4O zu bedingen. Die letztere Verbindung glaubte Davy erhalten zu haben. Die schwarze Substanz, welche von der Pfordten früher als Ag_4O betrachtete, hält er jetzt für Silberhydrat Ag_4H_2O.

Die von von der Pfordten beschriebenen Reduktionsprodukte unterscheiden sich scharf von denen, welche ich jetzt beschreiben will, durch zwei entscheidende Reaktionen:

---

42) Es ist unnötig, an dieser Stelle auf eine Diskussion dieser Dinge einzugehen, da sie durch die Untersuchungen der letzten Jahre geklärt und bekannt geworden sind.

1. Keines seiner Produkte konnte mit Quecksilber amalgamiert werden; die meinigen amalgamierten sich alle leicht.

2. Keines meiner Produkte gibt bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die geringste Spur von Gas ab; die seinen alle. Ausserdem ist der Unterschied im Aussehen ungemein gross.

Im Anfang des Jahres 1886 nahm ich das Studium der Reduktionsprodukte des Silbers in Verbindung mit dem der Photosalze auf. Ich begann mit Wöhler's Verfahren, gab es aber nach einigen Proben wegen ungenügender Resultate auf und suchte nach besseren Mitteln. Diese fand ich in März 1886[43]) in einer Reaktion, welche ich noch benutze, nämlich die Reduktion von zitronensaurem Silber durch zitronensaures Eisenoxydul. Zuerst indessen waren die erzielten Resultate höchst rätselhaft, die Produkte sehr unbeständig und der Reinigung unzugänglich. Viel Zeit wurde verloren und die Sache mehrmals als unmöglich aufgegeben. Nach und nach wurden durch grosse Veränderungen in den Verhältnissen beständige und einer angemessenen Reinigung fähige Produkte erzielt. Schon die früheren, weniger reinen Formen waren schön; die reineren werden kaum durch irgend ein bekanntes chemisches Produkt übertroffen.

Die Formen von allotropischem Silber, welche ich erhalten habe, können, wie folgt, klassifiziert werden:

A. Löslich, tief rot in Lösung, matt, lila, blau oder grün, wenn feucht; brillant metallisch blaugrün, wenn trocken.

B. Unlöslich, von A abgeleitet, tief dunkelbraun, wenn feucht; ähnlich wie A, wenn trocken.

C. Goldsilber; dunkelbraun, wenn feucht; genau wie Gold in glänzenden Klumpen, wenn trocken.[44])

---

[43]) Aus dieser Zeitangabe geht hervor, dass Carey Lea sich schon vor der Publikation seiner Arbeit über die Photohaloide auch mit diesen Problemen befasste, die ihn auf die Entdeckung des kolloiden Silbers führten; siehe auch Fussnote 53.

[44]) Es ist nach den heutigen Fortschritten der Kolloidchemie klar, dass eine so scharfe Einteilung der kolloiden Formen nicht möglich ist.

Von dieser Form gibt es eine kupferfarbige, in Wasser unlösliche Varietät, der keine besondere lösliche zu entsprechen scheint.

Allen Varietäten gemeinsame und sie von gewöhnlichem Silber unterscheidende Eigenschaften.

All' diese Formen haben verschiedene bemerkenswerte Eigenschaften gemeinsam:

1. Dass sie mit ihren Teilchen in optischem Kontakt trocknen und deshalb eine kontinuierliche Schicht bilden. Wenn irgend eine derselben in breiiger Form vermittelst eines feinen Pinsels gleichmässig auf Papier aufgestrichen wird, nimmt sie von selbst beim Trocknen einen Glanz an, so hoch wie der eines Metallblattes. Wenn C so behandelt wird, glaubt man ein Goldblatt vor sich zu haben; aber diese Eigenschaft tritt noch weit besser hervor, wenn man die breiige Masse auf Glas aufpinselt. Beim Trocknen erhält man einen absolut vollkommenen Spiegel. Die Teilchen zunächst dem Glase, durch das Glas gesehen, sind so vollkommen zusammenhängend, wie die von Quecksilberamalgam und der Spiegel ist ebensogut. A und B bilden blaugrüne, C gold- und kupferfarbige Spiegel.

2. Die Halogenreaktionen. — Wenn eine dieser allotropischen Silberformen auf Papier aufgestrichen, und die entstandene metallische Schicht der Wirkung irgend eines Haloids in Lösung ausgesetzt wird, so erhält man sehr schöne Farben. Der Versuch gelingt am besten mit Stoffen, welche das Halogen leicht abgeben, wie unterchlorigsaures Natron, Eisenchlorid, Jod in Jodkalium gelöst usw. Aber Wirkungen werden auch erzielt mit alkalischen Salzen, wie Chlorammonium usw., wenn auch langsamer und weniger glänzend. Mit unterchlorigsaurem Natron sind die Farben oft prachtvoll, intensive Schattierungen mit metallischen Reflexen, welche an die Farben eines Pfauenschweifes erinnern. Blau ist die vorherrschende Färbung. Es sind Interferenzfarben, erzeugt durch dünne Schichten, aber ob von einem normalen Silberhaloid oder von

einem Hemisalze, lässt sich nicht sagen. Wenn ein Blatt gewöhnlichen Silbers auf Papier befestigt und ebenso behandelt wird, ist der Unterschied sehr auffallend. Die ganze Sache wird ausführlicher im zweiten Teile der Untersuchung behandelt werden.

3. Die Wirkung von Säuren. — Die stärkeren Säuren, selbst wenn sehr verdünnt, verwandeln die allotropischen Silberformen augenblicklich in graues gewöhnliches Silber; selbst nicht zu sehr verdünnte Essigsäure tut dies. Es ist wichtig, dass diese Veränderung absolut ohne jede Gasentwicklung stattfindet. Ich habe den Vorgang mehrmals mit einer Lupe überwacht und niemals die kleinste Gasblase entdeckt.

4. Physikalisches Verhalten. — All' diese allotropischen Silberformen lassen sich leicht in das allerfeinste Pulver verwandeln. Man ist überrascht, wenn man anscheinend massives, poliertes Metall leicht in Stücke brechen und bei mässigem Zerreiben zu feinem Pulver zerfallen sieht.

A. Lösliches allotropisches Silber.

Eine Lösung von zitronensaurem Eisenoxydul, zu der eines Silbersalzes gesetzt, erzeugt augenblicklich eine tiefrote Flüssigkeit (weinsaures Eisenoxydul gibt dieselbe Reaktion, ist aber weniger vorteilhaft). Diese roten Lösungen können entweder leidlich beständig sein, oder sie entfärben sich und lassen einen schwarzen Niederschlag fallen. Es ist nicht nötig, das Eisenoxydulsalz isoliert darzustellen, ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxydul und zitronensaurem Natron genügt durchaus.

Wenn jedoch gesättigte Lösungen mit einem grossen Überschuss von schwefelsaurem Eisenoxydul und einem noch grösseren von zitronensaurem Alkali angewendet werden, wird die Flüssigkeit fast vollständig schwarz. Sie muss mehrere Minuten lang gründlich umgerührt werden, damit das ganze Silbernitrat sicher durch das Eisen gefällt wird. Nach 10—15 Minuten langem Stehen kann die Flüssigkeit abgegossen werden und hinterlässt eine grosse Menge eines schweren Niederschlages von schöner fliederblauer Farbe. Am besten hält man sich

streng an feste Verhältnisse. 200 cm^3 einer 10 % Lösung von Silbernitrat werden in ein Niederschlagsglas getan. In einem anderen Gefässe mischt man 200 cm^3 einer 30 % Lösung von reinem Eisenvitriol und 280 cm^3 einer 40 % Lösung von zitronensaurem Natron. (Dieselbe Menge von Eisenvitriol und zitronensaurem Natron in einer grösseren Wassermenge verursacht bedeutenden Silberverlust.) Ich halte es für vorteilhaft, die Eisenoxydullösung, welche sauer reagiert, durch Ätznatron zu neutralisieren, so lange kein bleibender Niederschlag entsteht. Für die obigen Mengen genügen etwa 50 cm^3 einer 10 % Ätznatron-Lösung. Die Wirkung tritt auch ohne das Alkali ein, aber das mit demselben erhaltene Produkt scheint mir etwas beständiger. Die gemischte Lösung ist auf einmal zur Silber-Lösung zu setzen.

Die schöne Lilafärbung des Niederschlages ist ziemlich vergänglich. Sie dauert einige Zeit unter der Mutterlauge; aber kaum hat man den Niederschlag unbedeckt auf ein Filter gebracht, so verschwindet die Lilafarbe und geht in ein tiefes Blau über, ohne dass deshalb die Löslichkeit verloren geht. Der Niederschlag kann auf dem Filter oder durch Dekantieren mit einer Salz-Lösung in welcher er unlöslich ist, und die ihn nicht so sehr angreift, gewaschen werden. Im ganzen ist salpetersaures Ammoniak am besten, aber auch salpetersaures Natron, schwefelsaures Natron oder eines der entsprechenden Ammoniaksalze kann benutzt werden. Obwohl sich der Niederschlag in reinem Wasser sofort mit intensiv blutroter Farbe löst, genügen doch 5—10 % jener Salze im Wasser, um die Lösung völlig zu verhindern. Ich habe gewöhnlich die Mutterlauge zunächst sorgfältig dekantiert, so viel wie möglich noch mit einer Pipette abgehoben, und dann eine mässige Wassermenge, für das obige Quantum 150 cm^3, zugesetzt. Schon viel weniger würde die Lösung bewirken, wenn nicht die Salze zugegen wären; der grösste Teil geht hierbei in Lösung; n i c h t a l l e s, was unnötig ist. Eine Kleinigkeit salpetersaures Ammoniak wird dann zugesetzt, gerade genug, um vollständigen Niederschlag zu bewirken.

Da das Material sich fortwährend zu verändern scheint, so muss die Gründlichkeit des Waschens sich nach dem Zwecke

richten, den man im Auge hat. Ist eine Analyse beabsichtigt, so muss das Waschen oftmals vorgenommen werden, bis keinerlei Eisenoxydsalz mehr ausgewaschen wird; aber auch das längste Waschen beseitigt das Eisen nicht vollständig. Nach sieben- bis achtmaliger Lösung in reinem Wasser und ebenso oftmaligem Niederschlagen wird das Ganze auf ein Filter gebracht, die Flüssigkeit so vollständig wie möglich mit einer Luftpumpe abgesogen und dann das salpetersaure Ammoniak mit 95 % Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlässt. Die Substanz ist in diesem Zustande noch immer löslich, obgleich viel weniger als zuerst. Während des Waschens vermindert sich die Löslichkeit langsam, aber beständig, was daraus hervorgeht, dass immer weniger salpetersaures Ammoniak zur Fällung genügt.

Analyse.

Nach gründlichem Waschen mit Alkohol — wie oben beschrieben — wurde das Produkt bei gewöhnlicher oder etwas höherer Temperatur getrocknet, zu feinstem Pulver zerrieben und wieder so lange mit Wasser gewaschen, wie noch irgend etwas sich löste. Dann wurde der Rückstand im Wasserbade bei 100° C getrocknet. Drei Silberstimmungen wurden gemacht:

A_1	97.31 %	Silber
A_2	97.18 %	„
B	97.21 %	„ .

A_1 und A_2 waren mit verschiedenen Portionen desselben Materials, A mit verschiedenem Material genau in derselben Weise hergestellt.

Die Substanz enthielt demnach im Durchschnitt 97.27 % Silber. Die Natur des Rückstandes würde entscheiden, ob das Material Silber mit einer gewissen Menge fest daran haftender Verunreinigungen wäre, oder ob wir es mit Silber in chemischer Verbindung mit anderen Elementen zu tun hätten.

Das Filtrat vom Silberchlorid in Analyse A_2 wurde zur Trockne verdampft, und gefunden, dass es hauptsächlich Eisen und Zitronensäure enthielt. Das Eisen wurde als Schwefeleisen niedergeschlagen, in Salpetersäure wieder gelöst, heiss

gefällt, mit kochendem Wasser gewaschen und ergab 0.8947. Der Rückstand bestand demnach aus Eisenoxyd und Zitronensäure, wahrscheinlich in Form von zitronensaurem Eisenoxyd, und so fest anhaftend, dass selbst die langen Waschungen es nicht zu entfernen vermocht hatten. Stärkere Mittel, als angewendet werden durften, ohne den Zustand der Substanz zu verändern, würden dazu nötig gewesen sein. Der Schluss schien daher gerechtfertigt, dass das Material aus freiem Silber, einfach mit Unreinigkeiten gemischt, bestand.

Um diesen Schluss durch weitere Beweisgründe zu rechtfertigen, wurde die Substanz auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht. Denn wenn irgend ein anderes Element chemisch mit dem Silber verbunden wäre, so könnte es in Rücksicht auf den hohen Silberprozentsatz nur Wasserstoff oder Sauerstoff sein. Wir könnten es dann mit einem Hydrid, wie dem Wurtz'schen Kupferhydrid oder mit einem Oxydul zu tun haben; mit letzterem aber wahrscheinlicht nicht, da Ag_4 O nur 96.94 $^0/_0$ Silber enthalten würde.

Die Gegenwart sowohl von Wasserstoff als von Sauerstoff in Verbindung mit Silber scheint mit ziemlicher Sicherheit verneint werden zu können, und zwar wegen der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf diese und die beiden anderen später zu beschreibenden Substanzen (B und C). Sie werden alle in graues metallisches Silber ohne die geringste Gasentwicklung verwandelt. Dies scheint ziemlich ausschlaggebend, und ebenso war das Resultat, welches sich aus der Hitze-Einwirkung auf eine grosse Zahl von Proben der Formen A, B und C ergab. Da der Zweck war, die frische und feuchte Masse einer allmählich steigenden Hitze auszusetzen, und zwar von Siedetemperatur bis zu schwacher Rotglut, ohne den Prozess zu unterbrechen, so wurde die folgende Anordnung getroffen:

Ein etwa 15 cm langes Rohr von böhmischem Glase wurde an einem Ende zugeschmolzen; das andere wurde durch einen von einem dünnen Gasentwicklungsrohre durchbohrten Kautschukstöpsel geschlossen. Das Gasentwicklungsrohr mündete in ein teilweise mit Wasser gefülltes Reagensglas, in welches

... schliessenden Kork noch ein zweites Rohr b...
... tauchte, um so ein Zurücksaugen desselbe...
... Das Material wurde zuerst einige Stunde...
... Chlorkalziumbade einer Hitze von etwa 150° ...
... wurde dann entfernt und die Hitze zu schwache...
... Nur Spuren von Gas wurden entwickel...
... erwiesen sich in all den zahlreichen angestellte...
... Kohlensäure, aus der anhaftenden Zitronensäur...
... Diese Behandlung wurde oftmals mit allen Vari...
... wiederholt und stets mit demselben Erfol...
... war stets genügend hoch, um die vollständig...
... in graues Silber zu bewirken, aber in keine...
... Sauerstoff oder Wasserstoff frei.

... nicht übersehen werden, dass bei all' diesen Prob...
... eine unlösliche Form übergegangen war, bev...
... gemacht wurde. Es blieb daher d...
... dass das lösliche Silber eine Verbindung m...
... und durch die Trennung von dieser unlösli...
... konnte. Da beabsichtigt wurde, den Zustand d...
... ursprünglich gebildeten Form zu bestimmen, u...
... möglich zu vermeiden, diese Form durc...
... zu verändern, so blieb nur der Weg übri...
... Silbers einerseits und der Zitronensäur...
... wobei die Menge von Zitronensäur...
... auszuschliessen oder sonst zu entferne...
... saures Natron im Überschuss verwende...
... mit Eisen verbunden sein musste.

... die sinnreichen, für diesen Zweck a...
... und geben nur das Resultat zwei...
... die eine mehrere Tage, die ande...
... Sie lieferten die Verhältnisse:

... Silber = 0.03195 g Zitronensäure,
... „ 0.0130 g „ .

... Verhältnisse von Gewichten auf Äquivalent...
... erhält man:

... Zitronensäure auf 56.63 Äquivalent Silbe...
... „ 193.07 „ „

Beide Verhältnisse zeigen, dass die Menge der vorhandenen Zitronensäure wechselnd ist, und dass sie bestimmt nicht in stöchiometrischer Verbindung mit Silber ist.

Ich habe bereits gesagt, dass diese Lösungen, bevor ich sie mit Schwefelwasserstoff behandelte, optisch geprüft wurden, und sich als reine Lösungen erwiesen. Der Schluss scheint daher sehr berechtigt, dass es eine allotropische Form des Silbers gibt, welche reichlich durch Wasser gelöst wird.[45]) Dies ist eine so ausserordentliche Eigenschaft bei einem Metall, dass ich sie nur nach langer Zögerung gelten lassen konnte. Die Hauptgründe dafür sind die folgenden:

Der Silbergehalt in den verschiedenen Produkten wurde sehr sorgfältig, ich glaube fast sagen zu dürfen, ganz genau bestimmt. Er war ungemein hoch, stets über 97 %. Wie ich bereits bemerkte, schliesst dies in Wahrheit die Gegenwart aller Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und vielleicht Sauerstoff aus. Nach diesen Elementen wurde gewissenhaft gesucht; sie waren aber nicht zu entdecken. Anzunehmen, dass wir es mit einer Mischung einer Silberverbindung mit metallischem Silber zu tun hätten, ist unzulässig, denn da das Ganze löslich war, müssten wir doch die Löslichkeit von Silber zugeben.

Wir haben es demnach mit einer mehr als 97 % Silber enthaltenden Substanz zu tun, in der weder Wasserstoff noch Sauerstoff vorhanden ist, während die übrigen 2—3 % nur Eisenoxyd und Zitronensäure sein können, welche als zufällige Verunreinigungen nachgewiesen sind, und dabei ist die Substanz, obwohl durch blosses Reiben leicht mit Quecksilber amalgamierbar, vollkommen wasserlöslich. Hätte ich für die Tatsachen irgend eine andere Erklärung als die Löslichkeit des Silbers finden können, so würde ich sie angenommen haben. Aber es bot sich keine.

Ob es in Lösung als ein Hydrat übergeht, d. h. in engerer Verbindung mit einem oder mehreren Äquivalenten Wasser,

---

[45]) Es erscheint unnötig, an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, dass der Lea'sche Schluss hinfällig ist, da seine optische Prüfung nur zu roh war.

kann nicht mit vollkommener Sicherheit gesagt werden; abe
die leichte Amalgamierbarkeit spricht nicht dafür. Kein Mitte
konnte gefunden werden, die Frage sicher zu entscheide
Gewiss wird bei 100° alles Wasser ausgetrieben; aber dies i
kein Beweis. Durch beliebig lange Einwirkung eines Vacuum
oder von Schwefelsäure wird nicht alles Wasser entzogen, ab
die zurückbleibende Menge ist sehr gering.

Das geprüfte Material war in allen Fällen so genau w
möglich dem ursprünglichen entsprechend, aber völlige Übe
einstimmung war nicht zu erhalten. Die unbedingt nöti
Reinigung erzeugt eine gewisse Veränderung. Dies zeigt d
Farbe. Das frisch gefällte Material löst sich zu einer blutrote
Flüssigkeit, die bei grosser Verdünnung gelbrot ist. Die g
reinigte Substanz gibt ein dunkles Rot, welches auch verdün
Rot bleibt. Von der Beschaffenheit der analysierten Mass
kann ich mit ziemlicher Zuversicht reden; es handelt sich u
einen in Wasser löslichen Stoff, der trotzdem fast reines Silbe
zu sein scheint.

Die Zusammensetzung der lilafarbenen Masse im Moment
der Bildung und unter der Mutterlauge ist ein schwierige
Gegenstand; es konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden
dass durch die Reinigung nicht auch eine Veränderung herbei
geführt wird. Viel Zeit und Arbeit wurde auf die Entscheidung
dieser Frage verwendet, aber ohne wirklich befriedigende
Ergebnis, und ich bin jetzt beschäftigt, eine bessere Method
zu suchen.

Wenn diese blaue, durch schwaches Waschen mit salpeter
saurem Ammoniak oder gewöhnlichem Wasser etwas gereinigt
Masse, bei der man nur das benutzt, was auf dem Filter zurück
bleibt, auf Papier gestrichen und schnell getrocknet wird, s
zeigt sie eine Reihe schöner Farbenerscheinungen. Beim Auf
tragen sieht sie blutrot aus; halbtrocken hat sie eine pracht
volle blaue Farbe mit glänzenden metallischen Reflexen; in
völlig trocknen Zustande verschwinden die letzteren und di
Farbe ist mattblau. Im Polarisationsapparat zeigte sich die
selbe Erscheinung der senkrecht zueinander polarisierte
Lichtstrahlen, welche bei B genauer beschrieben werden soll

Wenn die blaue Masse langsamer in Klumpen trocknet, ist das Ergebnis sehr schwankend; zuweilen ist sie glänzend metallisch blau, zuweilen matt bleifarben, mit einem metallischen Reflex nur da, wo die Berührung mit glatten Flächen stattfand.

B. Unlösliche Form des Vorhergehenden.

Die Lösung des eben beschriebenen blauen Produktes wird in bemerkenswerter Weise durch den Zusatz fast jeden neutralen Stoffes beeinflusst. Ich habe in dieser Hinsicht nicht einen gefunden, der nicht Niederschlag bewirkte. Nicht nur Salzlösungen tun dies, sondern selbst eine Lösung von Gummi arabicum.

Neutrale Salze können das Silber sowohl in löslicher als in unlöslicher Form niederschlagen. Alkali-Sulfate, Nitrate und Zitrate fällen es in löslicher Form; die Sulfate von Magnesium, Eisen und Nickel, ferner Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, Bariumnitrat, selbst Silbernitrat und andere Salze schlagen eine vollkommen unlösliche Form nieder. Die lösliche Form bildet einen blauen oder blauschwarzen Niederschlag, die unlösliche einen purpurbraunen, welcher bei fortgesetztem Waschen und Dekantieren stetig dunkelt.

Sehr merkwürdig ist es, dass man die unlösliche Form wieder in die lösliche zurückführen kann.[46]) Viele Stoffe bewirken diese Veränderung: Borax erzeugt eine braune, schwefelsaures Kali oder Natron eine gelbliche, schwefelsaures Ammoniak eine rote Lösung. Keine dieser Lösungen hat dieselbe Farbe wie die ursprüngliche; die Form des Silbers scheint mit der geringsten Änderung der Bedingungen zu wechseln.

Die benutzten Lösungen müssen sehr verdünnt sein, sonst löst sich das Silber, obwohl dadurch für reines Wasser löslich gemacht, nicht darin; eine eigentümliche Verwicklung der Wirkung. Giesst man daher eine mässig starke Lösung der obigen Stoffe über das Silber, so bleibt es ungelöst; dekantiert

[46]) Den Ausdruck Grahams „peptisieren“ scheint Lea nicht gekannt zu haben.

man aber die Flüssigkeit und giesst reines Wasser auf, so geht die Lösung gleich vor sich.[47]) Die unlösliche Masse ist auch leicht löslich in Ammoniak. Die Lösung hat eine schöne rote Farbe und nicht die gelbliche der Lösungen mit schwefelsaurem Kali oder Natron.

Die meisten neutralen Salze wirken in der einen oder anderen der eben beschriebenen Arten, indem sie die Lösung der blauen Substanz A entweder in löslicher oder in unlöslicher Form, im letzteren Falle in Ammoniak löslich, niederschlagen. Aber salpetersaures Natron bildet eine Ausnahme; seine Lösung verwandelt die Masse in eine endgültig unlösliche, wahrscheinlich in gewöhnliches Silber.

Zuweilen geht die Masse von selbst in den löslichen Zustand über. Eine durch Fällung mit Eisenvitriol unlöslich gewordene Masse begann nach langem Waschen durchzufiltrieren, und zwar nicht in Form suspendierter Teilchen, was oft geschieht, sondern als Lösung, welche sich selbst in 1—2 Tagen durch Absetzen der unlöslichen Teilchen klärte und eine rosenrote Lösung lieferte. Ich habe die Lösung in verkorkter Flasche 8 Monate aufbewahrt, ohne dass sie sich irgendwie veränderte.

Die allgemeinen Eigenschaften kann man viel besser an den dünnen Schichten beobachten, die man erhält, wenn man sie in feuchtem Zustande auf Papier pinselt, als in Klumpen. Die so erhaltenen Schichten sind metallisch glänzend grün, und diese Farbe rührt offenbar von einer Mischung von blau und gelb her, da in einer Lage mehr die eine, in einer anderen mehr die andere zur Geltung kommt. Wird das von diesen Schichten unter einem grossen Winkel reflektierte Licht durch ein Nicol'sches Prisma oder ein achromatisches Prisma von Kalkspath beobachtet, so erhellt sogleich, dass das blaue und gelbe Licht entgegengesetzt polarisiert sind, das gelbe

[47]) Eine bei vielen Gelen sich wiederholende Eigenschaft, die besonders Lottermoser bei den Gelen der Silberhaloide genauer studiert hat (siehe Lottermoser, „Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges" I, Zeitschr. f physikal. Chemie, LX. 4, 1907, S. 451). Vergl. auch meine Untersuchungen hierüber in meinem Buche „Kolloidchemie und Photographie".

Licht in der Einfallsebene, das blaue senkrecht dazu. Alle Proben zeigen das gelbe Licht; aber die Menge des blauen ist sehr veränderlich und unmittelbar abhängig von der Sorgsamkeit des Waschens; je mehr man wäscht, umsomehr herrscht das Gelb vor. Um die blaue Form in ihrer vollen Schönheit zu sehen, schlage man etwas von der roten Flüssigkeit mit einer Kleinigkeit schwefelsaurer Magnesia oder schwefelsaurer Tonerde nieder und bringe das Ganze auf ein Filter. Sobald die Flüssigkeit abgelaufen ist, pinsle man den dunkel bronzefarbenen Rückstand, ohne ihn vorher zu waschen, auf Papier. Beim Trocknen hat er ganz den Anschein lebhaft blauen Metalls mit starkem Glanz. Die Spiegel, welche man erhält, wenn man die Masse auf Glas pinselt, sind so schön und vollkommen, dass es den Anschein hat, als könnte dies Verfahren von praktischem Nutzen sein, besonders um regelmässige Oberflächen zu versilbern. Doch würde grosse Sorgfalt zur Erzielung eines gleichmässigen Präparates erforderlich sein.

Krystallisation.[48]) In einem Falle wurde die Masse in krystallinischer Form gewonnen. Etwas ungereinigte rote Lösung war in einer verkorkten Flasche beiseite gesetzt worden. Einige Wochen später zeigte sich, dass die Flüssigkeit sich unter Bildung eines krystallinischen Bodensatzes entfärbt hatte. Die Flasche wurde vorsichtig zerbrochen; der Bodensatz, unter einer Lupe untersucht, bestand aus kurzen schwarzen Nadeln und dünnen Prismen. Offenbar hatten sich die in der Lösung befindlichen Salze mit dem Silber annähernd so das Gleichgewicht gehalten, dass kein unmittelbarer, sondern ein allmählicher Niederschlag erfolgte. Die Mutterlauge wurde abgegossen und etwas Wasser aufgegossen. Es trat keine Lösung ein; die Krystalle waren also von der unlöslichen Masse B. Die Berührung mit reinem Wasser zerstörte sogleich die Form der Krystalle und die Substanz trocknete mit lebhaft grünem Glanze. Berührung mit Wasser wirkt offenbar stets darauf, diese Silberformen in den amorphen Zustand zu

---

[48]) Neuerdings hat auch P. P. von Weimarn berichtet, dass er aus einem Silbersol deutliche Mikrokrystalle erhielt. (Kolloidzeitschr. Bd. II, Suppl.-Heft II, S. LX.)

verwandeln, sei er nun löslich oder unlöslich, während die Berührung mit gewissen neutralen Salzen Krystallbildung herbeiführt.

Die ausserordentliche Empfindlichkeit des allotropischen Silbers für äussere Einflüsse steht im auffallenden Gegensatze zur Neutralität des gewöhnlichen (wahrscheinlich polymerischen) Silbers. Wenn wir diese Tatsache mit der hohen Empfindlichkeit vieler Silberverbindungen für Licht, Hitze und, wie ich gezeigt habe, mechanische Einwirkung in Beziehung bringen, so werden wir dahin geführt, zu fragen, ob nicht das Silber in diesen so empfindlichen Verbindungen in der allotropischen Form existiert.

Um die Masse in reinem, für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, muss man ein Fällungsmittel wählen, welches weder mit Zitronensäure, noch mit Schwefelsäure ein unlösliches Produkt ergibt. Magnesium- oder Nickelsulfat sind geeignet; ich habe meist das erstere benutzt. Es wird eine sehr verdünnte Lösung davon gemacht und die rote Flüssigkeit von A hineinfiltriert. Der Niederschlag sinkt schnell zu Boden. Eine Menge Wasser wird aufgegossen, dekantiert, und dies noch zweimal wiederholt, worauf die Masse suspendiert bleibt. Sie setzt sich wieder, wenn man eine ganz geringe Menge schwefelsaure Magnesia, 1 : 4000 (0.25 g auf 1 Liter) zusetzt. Die Masse kann auf ein Filter gebracht und gewaschen werden.

Analyse. — Eine im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Probe ergab:

Nr. 1 . . . . 97.17 % Silber,
Nr. 2 . . . . 97.10 % „ .

Eine zuerst in Vakuum und dann bei 100° C. getrocknete Probe verlor bei letzterem 0.88 % Wasser, so dass sie 97.96 % Silber enthielt. Der Rest von 2.04 % bestand aus Eisenoxyd und Zitronensäure.

C. Goldgelbes und kupferfarbiges Silber.

Es ist längst bekannt, dass goldgelbe Tüpfchen sich bisweilen in Silber-Lösungen zeigten,[49]) dass sie aber nicht willkürlich erzielt werden konnten, und dass die Menge verschwindend war. Wahrscheinlich hat dieser Vorgang oft zu der Annahme geführt, dass Silber in Gold verwandelt werden könne. Dies gelbe Produkt ist jedoch nur eine allotropische Form des Silbers, aber es hat ganz die Farbe und den Glanz des Goldes, eine Tatsache, welche selbst in den winzigen bisher erhaltenen Partikelchen augenscheinlich war.

Durch die jetzt zu beschreibenden Mittel kann Silber vollständig in diese Form umgewandelt werden. Es erscheint etwas sonderbar, dass ihre Beständigkeit ganz von Einzelheiten in der Art der Herstellung abhängig zu sein scheint. Ich habe viele Wege der Bereitung gefunden, aber in wenigen Monaten verwandelten sich die aufbewahrten Proben von selbst in gewöhnliches Silber. Dies geschah selbst in zugeschmolzenen Röhren. Das auf diese Weise hergestellte Silber ist von ganz ausgesuchter Schönheit. Es hat eine reine und vollkommen weisse Farbe, wie das schönste matte Silber der Goldarbeiter, ja es übertrifft dasselbe fast. Ich fand indessen ein Verfahren, durch das sich ein ganz dauerhaftes Produkt herstellen lässt. Proben, welche ich darnach im November 1886 erhielt, sind noch jetzt, nach 30 Monaten, unverändert.

Bei Bereitung des blauen Produktes, das ich A genannt habe, sind sehr konzentrierte Lösungen nötig. C dagegen wird am besten aus sehr verdünnten erhalten. Die folgenden Verhältnisse geben gute Resultate:

Es werden zwei Lösungen gemacht. Nr. 1 enthält 200 cm^3 einer 10 % Silbernitrat-Lösung, 200 cm^3 einer 20 % Lösung von Rochellesalz und 800 cm^3 destilliertes Wasser.

---

[49]) Man beobachtet sie bisweilen bei den sogen. physikalischen Entwicklern in der Photographie mit Kollodiumplatten, in denen sich aus einem Gemisch von Silbersalz und Reduktionsmitteln langsam Silber abscheidet.

Nr. 2 enthält 107 cm³ einer 30% Lösung von Eisenvitriol, 200 cm³ einer 20% Lösung von Rochellesalz und 800 cm³ destilliertes Wasser.

Die zweite Lösung, die erst unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt werden darf, wird unter stetem Rühren in die erste gegossen. Ein zuerst glitzernd rotes, dann schwarz werdendes Pulver fällt aus, das auf dem Filter ein Aussehen wie Bronze hat. Nach dem Waschen muss es im breiigen Zustande in Uhrgläsern oder flachen Glasschalen ausgebreitet werden, um von selbst zu trocknen. Wie man sieht, ist es eine Reduktion von weinsaurem Silber durch weinsaures Eisenoxydul. Das durch Reduktion mit zitronensaurem oder weinsaurem Eisenoxydul gebildete Silber ist im allotropischen Zustande; mit oxalsaurem Eisenoxydul scheint dies nicht der Fall zu sein.

Obwohl das goldfarbige Silber, in welches das Silbernitrat vollständig umgewandelt wird, im trockenen Zustande sehr beständig ist, gilt dies doch weniger vom nassen. Beim Waschen muss das Filter stets ganz voll Wasser gehalten werden; es trocknet zu Klumpen, welche dem Golde durchaus ähneln, besonders wo sie in Berührung mit Glas oder Porzellan waren. Wenn die dicke, breiige Masse über Glanzpapier gestrichen wird, trocknet sie mit dem hohen Glanze von Blattgold, mit dem wesentlichen Unterschiede, dass diese allotropischen Silberformen beim Trocknen von selbst den hohen Grad von Glanz annehmen, den andere metallische Oberflächen erst durch sorgfältiges Glätten und Polieren erhalten. Wenn man die Masse dick und eben auf reines Glas aufträgt, erhält man schöne goldfarbene Spiegel; die Schicht erscheint völlig zusammenhängend und der Spiegel ist sehr vollkommen.

Bei fortgesetztem Waschen ändert sich der Niederschlag etwas und nimmt beim Trocknen mehr eine Kupferfarbe an; auch ist er weniger glänzend, obwohl immerhin lebhaft und [illegible].

[illegible] Zwei durch Verwandlung in Chlorsilber im November [illegible] gemachte Bestimmungen ergaben:

Nr. 1 . . . . 97.81 % Silber,
Nr. 2 . . . . 97.86 % „ .

Neuerdings wurden diese Versuche wiederholt und das Waschen war erfolgreicher. Weinsaures Eisenoxyd haftet sehr hartnäckig an und nach einiger Zeit versagt Wasser den Dienst dabei. Stärkere Mittel können ohne Veränderung der Masse nicht angewendet werden. Die Bestimmung ergab:

Nr. 1 . . . . 98.75 % Silber,
Nr. 2 . . . . 98.749 % „ .

Der Rückstand von Nr. 2 erwies sich bei der Untersuchung fast vollständig als weinsaures Eisenoxyd.

(Original in The American Journal of Science. Third Series Vol. XXXVII S. 476—491.)

II. Abhandlung.

Im ersten Teile dieser Abhandlung wurden gewisse Silberformen beschrieben, darunter eine blaulila gefärbt, in Wasser sich mit tief roter Farbe leicht lösende Substanz. Nachdem sie gereinigt war, erwies sie sich als fast reines Silber. Aber bei der Reinigung durch Waschen veränderte sie sich etwas, und somit entstand eine Ungewissheit, ob auch das gereinigte Produkt genau dasselbe war, als das ursprüngliche, und es schien möglich, dass die ungemeine Löslichkeit der Masse in ihrem ersten Zustande irgendwie auf eine Verbindung mit Zitronensäure zurückzuführen sei, welche dann während des Waschens ausgeschieden würde. Viele Versuche wurden gemacht, das Verhältnis zwischen dem Silber und der vorhandenen Zitronensäure zu bestimmen, aber ohne entscheidenden Erfolg, da selbst diese blossen Verhältnisbestimmungen eine gewisse vorhergehende Reinigung erforderten, die eine Trennung hätte bewirken können.

[illegible] des Silbers

[illegible] Masse keine
[illegible] Löslichkeit des

Silbers auf die Verbindung mit Säure oder Alkali zurückzuführen, so hätte die Flüssigkeit, aus welcher es durch Abdampfen bei 100° C. oder darunter ausgeschieden wurde, sauer oder alkalisch reagieren müssen, aber nicht neutral sein können.

Wir haben daher die folgende Alternative: In der blaulila Masse haben wir entweder reines Silber in einer löslichen Form, oder sonst eine Silberverbindung mit einem vollkommen neutralen, aus Zitronensäure entstandenen Stoffe, welche sich während der zur Bildung der blaulila Masse führenden Reaktion erzeugt. Sollte dies letztere sich als die wahre Erklärung erweisen, so hätten wir es mit einer Silberverbindung zu tun, die von allen bisher bekannten Silberverbindungen verschieden wäre. In einer neutralen, von Zitronensäure abgeleiteten Substanz müssten ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Silber vertreten sein. Diese Möglichkeit erinnert an die jüngsten Beobachtungen von Ballo, der durch Einwirkung eines Eisenoxydulsalzes auf Weinsäure eine neutrale Kolloidsubstanz von der Konstitution des Arabins $C_6H_{10}O_5$ erhielt.

Um die Schwierigkeiten zu würdigen, die sich einer sicheren Entscheidung entgegenstellen, muss man beachten, dass der Silberniederschlag mit starken Lösungen von zitronensaurem Eisenoxyd und Eisenoxydul, von zitronensaurem und schwefelsaurem Natron usw. gesättigt erhalten wird. Diese können nicht durch Waschen mit reinem Wasser entfernt werden, in welchem die Masse selbst sehr löslich ist, sondern müssen durch Waschen mit Salzlösungen beseitigt werden, unter deren Einfluss die Masse selbst langsam, aber stetig sich verändert. Dann muss die zum Waschen benutzte Salzlösung durch Alkohol entfernt werden. Während dieser Behandlung verliert die zuerst so sehr lösliche Masse allmählich ihre Löslichkeit und ist, wenn zur Analyse fertig, vollkommen unlöslich geworden. Es ist bis jetzt unmöglich zu sagen, ob sie nicht auch andere Veränderungen erlitten hat; doch hoffe ich, mich später bestimmter darüber aussprechen zu können. Es muss jedoch bemerkt werden, dass diese allotropischen Formen des Silbers durch sehr geringfügige Ursachen löslich

oder wieder unlöslich werden, wofür als ein Beispiel die Leichtigkeit erwähnt werden mag, mit der die unlösliche Form von B ihre Löslichkeit wiedergewinnt unter dem Einflusse von schwefelsaurem oder borsaurem Natron, sowie andere Salze, wie im ersten Teile der Abhandlung beschrieben.

Die zwei unlöslichen Formen des allotropischen Silbers, welche ich als B und C (B blaugrün, C reich goldfarben) beschrieben habe, zeigen die folgende sonderbare Reaktion. Eine auf Glas ausgebreitete und einige Minuten auf 100° C. erhitzte Haut von B wird oberflächlich lebhaft gelb; eine ebenso behandelte Haut der goldgelben Masse erhält einen blauen Schein. In beiden Fällen ist es nur die Oberfläche, welche wechselt.

Lichtempfindlichkeit. — Alle diese Formen des Silbers werden vom Lichte beeinflusst. A und B erhalten durch einige Stunden Sonnenbelichtung einen bräunlichen Ton. Mit C ist die Sache ganz verschieden, die Farbe wechselt von Rotgold zu Gelbgold. Das Experiment ist ein interessantes, der belichtete Teil behält seinen vollen metallischen Glanz und liefert so einen weiteren Beweis dafür, dass die Farbe auf der molekularen Anordnung beruht, und dass diese bei den allotropischen Formen des Silbers durch fast jeden Einfluss sich zu ändern geneigt ist.[50])

Beständigkeit. — Diese Stoffe sind unter schwer zu erklärenden Verhältnissen von sehr verschiedener Beständigkeit. Ich habe zwei Proben der goldgelben Masse C, beide im Dezember 1886, mit denselben Verhältnissen und unter denselben Bedingungen hergestellt. Eine ist übergegangen in glitzernd weisses, normales Silber, ohne zu Pulver zu zerfallen, oder eine Disintegration irgend einer Art zu erleiden; die Teile haben ihre Form behalten, indem sie einfach in weisses Mattsilber übergegangen und anscheinend so fest wie zuvor sind; die andere ist unverändert und zeigt noch ihre tief gelbe Farbe und den Goldglanz. Eine andere vor einigen Monaten ge-

[50]) Über die Lichtempfindlichkeit des Silbers hat später Waterhouse eingehende Studien angestellt (Phot. Journ. XXXIV, No. 11, S. 309—318; Jul. 1900, nach Archiv f. wiss. Photogr. Bd. II, S. 197).

machte und für dauerhaft gehaltene Probe ist braun geworden. Vollständiger Ausschluss von Luft und Licht ist sicherlich vorteilhaft für die Beständigkeit.

Physikalische Bedingungen. — Die bröcklige Form der beiden Stoffe B und C, die Leichtigkeit, mit der sie in das feinste Pulver verwandelt werden, bildet einen auffallenden Unterschied zwischen allotropischem und normalem Silber. Es ist möglich, dass normales, sehr fein niedergeschlagenes Silber, feucht beiseite gesetzt, in bröckligen Klumpen zusammenhaftet, aber diese sind dann blosse Aggregate unzusammenhängender Materie. Mit allotropischem Silber ist die Sache sehr verschieden, die Teilchen trocknen in optischem Kontakt untereinander, die Oberflächen sind glänzend und die Masse ist anscheinend kontinuierlich. Dass sie bröcklig ist, deutet auf einen ganz verschiedenen Zustand molekularer Konstitution im Gegensatze zu normalem Silber.

Spezifisches Gewicht. — Die allotropischen Formen des Silbers zeigen ein geringeres spezifisches Gewicht als das normale.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes erschien es wesentlich, die Gewichtsflasche, nachdem das Material hineingebracht war, mehrere Stunden unter die Glocke einer Luftpumpe zu bringen. Luftschichten haften fest an Oberflächen und entweichen selbst unter der Luftpumpe langsam.

Unter dieser Vorsichtsmassregel gab die blaue Substanz B das spezifische Gewicht 9.58 und die gelbe Substanz C 8.51. Das spezifische Gewicht des normalen Silbers nach dem Schmelzen wurde von G. Rose gleich 10.5 gefunden. Das spezifische Gewicht des durch Niederschlagen fein verteilten Silbers ist auf 10.62 festgestellt.

Ich halte diese Bestimmungen bei den betreffenden Proben für genau. Aber die Bedingungen des Zusammenhanges mögen für verschiedene Proben etwas wechseln. Es scheint indessen klar, dass diese Silberformen ein geringeres spezifisches Gewicht haben als das normale, und dies war auch zu erwarten.

(Datiert Chestnut Hill, Philadelphia, Mai 1889.)

(Original in The American Journal of Science. Third Series, Vol. XXXVIII 1889 S. 47—50.)

III. Abhandlung.

(Im selben Bande S. 237.)

Die drei Formen des allotropischen Silbers, welche in den vorigen Abhandlung beschrieben wurden: das blaue lösliche und das blaue und gelbe unlösliche, sind nicht als die einzigen bestehenden Formen anzusehen, sondern nur als die markantesten. Die Substanz ist veränderlich und zeigt andere, noch nicht studierte Modifikationen. Kein anderes Metall scheint fähig zu sein, eine so bemerkenswerte Mannigfaltigkeit in seinem Äussern anzunehmen.[51]) Jede Farbe ist vertreten. Ich erhielt das metallische Silber in blauer, grüner (in verschiedenen Schattierungen von beiden), gelber und purpurner Farbe. Bei der Aufzählung dieser Farben beziehe ich mich nicht auf die gleichfalls prächtigen Interferenzfarben, welche oberflächlich durch Reagentien hervorgerufen werden, sondern nur auf die Grundfarben. Als ein einfaches Beispiel von Färbung mag folgendes bemerkt werden: Ich erhielt kürzlich eine Lösung allotropischen Silbers von intensiv gelbbrauner Farbe. Ein kleiner Zusatz von Natriumphosphat veränderte die Farbe in ein helles Scharlach (Biebericher Scharlach); die Lösung entfärbte sich jedoch bald unter Bildung eines purpurfarbenen Niederschlages. Auf dem Filter gewaschen ging die Farbe des Niederschlages ins Blaugrüne über. Die Farben, welche ich bei diesen Untersuchungen erhielt, können wegen ihrer Lebhaftigkeit und wegen ihrer intensiv färbenden Kraft nur mit den Kohlentheer-Produkten[52]) verglichen werden.

Zwei der unlöslichen Formen des allotropischen Silbers, das goldfarbige und das blaue, zeigen in vielen Beziehungen nahe Verwandtschaft und fast gleiche Reaktionen. Sie differieren

---

[51]) Beim kolloiden Golde findet sich nach den Forschungen Zsigmondys wohl dieselbe Variationsmöglichkeit.

[52]) Die Analogie geht ja auch bis zur Anfärbbarkeit der tierischen Faser und der Silberhaloidgele mit kolloidem Silber.

aber andererseits in vielen Beziehungen auffallend voneinander und besonders bezüglich ihrer Veränderlichkeit. Blaues allotropisches Silber (dunkelrot, wenn feucht, blau werdend beim Trocknen) ist sehr beständig. Es kann wochenlang in feuchtem Zustande auf dem Filter exponiert werden oder in pastöser Form in einer verkorkten Flasche feucht erhalten werden, ohne selbst nach Monaten eine Veränderung zu zeigen. Die goldfarbige Form dagegen zeigt fortwährend das Bestreben, sich in gewöhnliches Silber zu verwandeln; dies ist besonders im feuchten Zustande der Fall. Diese Modifikation muss daher gleich nach der Bildung von der Mutterlauge getrennt und möglichst schnell gewaschen werden, da sie andernfalls die Brillanz und Reinheit der Farbe verliert und diese sich in das stumpfe Grau des normalen Silbers verwandelt. Auf dem Filter ist die eigentliche Farbe schwarz mit einer Art von gelbem Schimmer (die Goldfarbe erscheint während des Trocknens) und oft, besonders wenn es versäumt wurde, sie beim Waschen ganz vom Wasser bedeckt zu erhalten, wird sie oberflächlich grau. Wird aber das Waschen rasch mit Hilfe einer Filterpumpe und bei einem Drucke von 4—5 Zoll Quecksilber vollzogen, so erhält man das allotropische Silber trocken in Klumpen oder auf Glas oder Papier aufgestrichen in gleicher Farbe und Brillanz wie pures Gold. Beim blauen Pulver ist solche Vorsicht überflüssig. Von der Leichtigkeit, mit welcher die goldfarbige Form in normales Silber übergeführt werden kann, erhielt ich kürzlich einen eigentümlichen Beweis. Ich nahm nach meiner Sommerwohnung eine Anzahl Muster in Eprouvetten mit, wovon einige erst kürzlich bereitet, andere über $10^1/_2$ Jahre alt[53]) waren und auch einige Muster von weissem, aus goldfarbigem selbstgebildeten Silber. Beim Öffnen der Kiste fand sich keine Eprouvette mit goldfarbigem Silber vor; alles hatte sich in weisses verwandelt. Hingegen waren die in derselben Kiste enthalten gewesenen Proben von goldfarbigem Silber, welche auf Glas und Papier aufgetragen waren, ganz unverändert geblieben.

---

[53]) Hieraus geht hervor, dass Lea sich schon um 1880 herum mit der Darstellung des kolloiden Silbers beschäftigte.

Wie es schien, hatte das blosse Schütteln während einer Reise von 600 engl. Meilen auf Eisenbahn und Dampfboot bei diesen keinen Einfluss auf die molekulare Form ausgeübt, während bei der nur losen Füllung in Eprouvetten die gegenseitige Reibung der Teilchen diese Veränderung herbeiführte. Zur Feststellung der Richtigkeit dieser Annahme stellte ich neues Material her, füllte es in drei gleiche Eprouvetten, jedoch so, dass jede nur auf ein Viertel gefüllt wurde; bei einer füllte ich dann den verbleibenden Raum mit Baumwolle so aus, dass jede Reibung unmöglich wurde.

Diese Eprouvetten haben nun, in eine Kiste gepackt, eine Bahnreise von 2400 Meilen mitgemacht. Die Eprouvetten mit losem Materiale kamen wesentlich verändert zurück. In einer war der Inhalt fast weiss und dürfte in Kurzem ganz weiss werden; die andere zeigte gleichfalls Veränderung, doch in geringerem Masse. Der Inhalt der mit Baumwolle nachgefüllten zeigte jedoch keine Veränderung. Die Reibung der Teilchen aneinander bedingte somit innerhalb weniger Tage eine Veränderung, welche sonst vielleicht Jahre gebraucht hätte, falls sie überhaupt eingetreten wäre.

Die Beständigkeit dieser Substanz wird insbesonders durch Feuchtigkeit beeinflusst; eine einfach lufttrockne Probe, in die Eprouvette gefüllt, zeigt eine geringere Beständigkeit, als eine bei 70—80° C. getrocknete. Eprouvetten mit der blauen Form, welche in der gleichen Kiste versendet wurden, erlitten keine Veränderung, obschon sie nicht ganz gefüllt waren.

Wenn goldfarbiges allotropisches Silber in einer Proberöhre leicht erwärmt wird, so vollzieht sich ein bemerkenswerter Wechsel in der Kohäsion. Vor dem Erwärmen ist es brüchig und leicht zu pulvern; nach demselben ist es fester und überhaupt nicht mehr pulverisierbar.

Beide Formen, sowohl die goldgelbe wie die blaue, sind normalem Silber insoferne ähnlich, als sie das Freiwerden von Sauerstoff aus Wasserstoff-Hyperoxyd veranlassen. Diese beiden Formen, obschon so sehr verschieden in Farbe und Stabilität und auch verschieden in spezifischer Schwere und in der Art sich zu bilden, haben manche Eigenschaften gemeinsam, die gewöhnliches Silber nicht besitzt und die sie von diesem streng

unterscheiden. Sie zeigen eine weit grössere Empfindlichkeit gegen Reagentien und sind auch empfindlich gegen Licht. Die Möglichkeit, einen vollkommenen metallischen Spiegel durch einfaches Aufstreichen desselben in pastösem Zustande herzustellen, wurde in einem früheren Artikel erwähnt.

Viele Substanzen, die auf ein gewöhnliches Silber wenig oder gar nicht reagieren, greifen das goldfarbige und das blaue allotropische Silber unter Hervorrufung einer Interferenz von zwei reflektierten Strahlen an. In meinen früheren Abhandlungen nannte ich dies „halogene Reaktion", weil sie zuerst durch die Wirkung von Substanzen erhalten wurde, welche leicht Halogen abgeben. Ich habe aber inzwischen gefunden, das viele andere Reagentien dieselbe oder eine ähnliche Wirkung hervorrufen. Diese sind:

Sulfide. Papier mit der gold-, kupfer- oder blaufarbigen Substanz bestrichen, welches den Dämpfen von Ammonium-Sulfid ausgesetzt wird oder in eine verdünnte Lösung desselben getaucht wird, nimmt eine prächtige Farbe an, wenn auch nicht so brillant wie die auf anderem Wege erhaltene.

Übermangansaures Kali in verdünntem Zustande bringt blaue, rote und grüne Farben hervor.

Kalium-Ferricyanid in mässig starker Lösung greift allotropisches Silber unter Bildung von prächtigen blauen, grünen und Purpurtönen nach und nach an.

Phosphorige Säure gibt nach und nach eine etwas trübe Färbung.

Die Farbenreaktion wird endlich hervorgerufen durch Substanzen, die leicht Halogen abgeben — z. B. Eisen- und Kupfer-Chlorid, Natrium-Hypochlorit, Chlorwasserstoffsäure, zu welcher Kaliumbichromat zugesetzt wurde und durch korrespondierende Brom- und Jodverbindungen. Bei einigen früheren Versuchen erzielte ich ähnliche Effekte, doch in geringerem Grade, mit alkalischen Haloiden; aber mit reineren Produkten waren die Resultate andere. Zuerst tritt ein Nachdunkeln, aber keine wirkliche Farbenreaktion ein, und das allotropische Silber scheint nach und nach in normales übergeführt zu werden, so dass es nicht mehr fähig ist, mit Kalium-

Ferricyanid die prächtige Farbenreaktion zu geben, sondern gleich normalem Silber nur eine blasse und schwache Farbe annimmt. Die Perchloride des Platins, des Goldes, des Zinns geben keine Farbenreaktion, obschon dies durch Analogie vorauszusetzen wäre, da sie Chlor unter Bildung eines niederen Chlorides abgeben können.

Lichtwirkung. In einem früheren Aufsatze wurde das bemerkenswerte Faktum erwähnt, dass die gold- und kupferfarbige Form des allotropischen Silbers zuerst in gelbes und dann in normales weisses Silber übergeführt werden könne, und zwar durch die andauernde Wirkung des Lichtes. Die ersten Produkte der blauen Form wurden durch Lichtwirkung braun; die später erhaltenen reineren wurden gleichfalls gelb, aber bei fortdauernder Lichtwirkung immer heller. Die Überführung der dunkleren Schattierung zu einem leuchtenden Gelb von metallischem Glanze ist sehr leicht, aber als ich die frühere Abhandlung schrieb, war es mir nur möglich gewesen, die weisse Modifikation dadurch zu erhalten, dass ich das mit Silber bestrichene Papier durch einen nassen Bausch feucht erhielt und so dem Lichte 5—6 Tage lang aussetzte. Seit jener Zeit gelang es mir, das goldfarbige Silber in empfindlicher Form herzustellen, welches trocken bei halb so langer Exposition ein ganz weisses Produkt gibt.

Das so erhaltene weisse Silber hat ganz den Charakter des gewöhnlichen und zeigt nicht die Farbenreaktion mit Eisen- und Kupferchloriden, Kaliumferricyanid etc. Im Verhältnis zur Belichtung verschwindet auch die Fähigkeit der Farbenreaktion, so dass nach einem Tage Exposition die Farbenreagentien den belichteten gelbgewordenen Teil kaum affizieren, während sie den nicht belichteten Teil intensiv grün, blau und purpurn zu färben vermögen.

Auf diesem Wege ist es leicht zu beobachten, wie das Licht das allotropische Silber nach und nach verändert, um es schliesslich in ein Produkt überzuführen, welches immer mehr dem gewöhnlichen Silber ähnlich wird und zweifellos auch gewöhnliches Silber ist.[54]

54) Vergl. Note 50.

Goldfarbiges allotropisches Silber.

I. Teil.

Der Gegenstand dieser Abhandlung (die als Fortsetzung der im Jahre 1889 begonnenen Veröffentlichung betrachtet werden kann) ist: 1. die Reaktionen des goldgefärbten allotropischen Silbers zu erläutern; 2. zu zeigen, dass eine sehr charakteristische Form von Silber existiert, welche zwischen der früher beschriebenen allotropischen Form und dem gewöhnlichen Silber liegt, die sich aber sehr wohl von beiden unterscheidet; 3. zu zeigen, dass alle Kräfte auf allotropisches Silber wirken und dieses entweder in gewöhnliches Silber oder in die dazwischenliegende Form verwandeln. Mechanische Kraft (streichender Druck) und Elektrizität verwandeln es direkt in gewöhnliches metallisches Silber. Wärme und chemische Wirkung ändern es zuerst in die Mittelform, dann aber in gewöhnliches Silber. Die Lichtwirkung besteht darin, dass bloss die Mittelform gebildet wird und selbst die längste Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erzeugt keine andere Form; 4. zu zeigen, dass ein merkwürdiger Parallelismus besteht zwischen der Wirkung dieser Kräfte auf diese allotropischen Formen und deren Wirkung auf die Silberhaloide, welcher anzeigt, dass es nicht unwahrscheinlich ist, es könne sich in diesen Haloiden Silber von allotropischen Bedingungen vorfinden.[55])

Reaktionen. Die charakteristischste Reaktion auf goldgefärbtes allotropisches Silber beobachtet man mit starken Säuren. Wenn man normales Silber, welches mit Milchzucker und Ätzalkalien reduziert wurde, selbst mehrere Stunden mit starker Salzsäure zusammenbringt, sieht man keine Einwirkung, und das Silber löst sich dann nach sorgfältigem Waschen in warmer verdünnter Salpetersäure ohne jeden Rückstand. Wenn allotropisches Silber auf ähnliche Weise behandelt wird, bildet sich immer ein Chlorid; da aber starke Salzsäure das allotropische sofort in gewöhnliches Silber umwandelt, wird natür-

[55]) Vergl. Note 39.

lich nur eine Spur Chlorsilber gebildet. Wenn man Salzsäure sehr verdünnt, wird die Umwandlung verzögert und die Menge von gebildetem Chlorsilber wird daher sehr vermehrt. So wird z. B., wenn gewöhnliche Salzsäure, mit dem 50fachen Volumen Wasser verdünnt, auf allotropisches Silber einwirkt, ungefähr ein Drittel des letzteren in Chlorsilber verwandelt;[56]) wahrscheinlich würde sich die ganze Menge umwandeln, wenn sich nicht zu gleicher Zeit normales Silber bilden würde. Diese doppelte Wirkung ist sehr merkwürdig und bildet einen auffallenden Unterschied zwischen allotropischem und normalem Silber, selbst wenn die Säure mit dem 100fachen Volumen Wasser verdünnt wird, bildet sich stets eine gewisse Menge von weissem Silber und eine nicht unbeträchtliche Menge von Chlorsilber.

Neutrale Chloride wirken heftig auf allotropisches Silber, selbst wenn sie sehr verdünnt sind, und dieses ist dagegen so empfindlich, dass beim Waschen auf dem Filter, als einmal aus Versehen Flusswasser, das eine Spur Chlorid enthielt, statt destilliertem Wasser verwendet wurde, sich sofort eine dünne Schicht von normalen Silber an der Oberfläche zeigte. Diese Reaktionen wurden mit einem frisch bereiteten feuchten Niederschlage erhalten. Bei längerem Stehen in feuchtem Zustande scheint eine Änderung vor sich zu gehen. Frisch bereitet, ist es in Essigsäure etwas löslich, nach einer oder zwei Wochen ist dies jedoch nicht mehr der Fall.

Schwefelsäure, mit dem 50fachen Volumen Wasser verdünnt, zeigt keinerlei Einwirkung auf normales Silber; wenn eine solche aber mit allotropischem Silber in Berührung kommt, verwandelt es dasselbe sogleich in normales Silber und löst gleichzeitig eine geringe Menge davon.

Es erscheint sonderbar, dass eine trockene Schicht von goldgefärbtem allotropischem Silber von manchen Reagentien leichter angegriffen wird als im feuchten Zustande. Ich habe z. B. beobachtet, dass Oxalsäure, Zitronen- und Weinsäure das feuchte Präparat nicht in normales Silber überführen, aber Schichten auf reinem Papiere wurden nach und nach von diesen

---

[56]) Die Regel ist allerdings wohl, dass auf diese Weise Photohaloide entstehen.

Säuren gebleicht. Es kommt dabei nicht auf die Stärke der Säure an, denn das feuchte Präparat blieb mit derselben Lösung 24 Stunden unverändert, wonach eine trockene Schicht längst gebleicht war.

Ammoniak scheint keine umwandelnde Wirkung zu üben, löst aber eine Spur davon auf; ich werde später zeigen, dass es eine Form allotropischen Silbers gibt, welche reichlich in Ammoniak löslich ist.[57])

Bei jenen Reaktionen, wo allotropisches Silber als reduzierendes Agens wirkt, wie z. B. mit Ferridcyankali, übermangansaurem Kali, Eisenchlorid etc., unterscheidet sich sein Verhalten vom gewöhnlichen Silber dadurch, dass es eine grössere Aktivität zeigt. Der Unterschied liegt also mehr im Grade als in der Art. Die Bildung von gefärbten Schichten mit diesen Reagentien wird später beschrieben werden.

Mittlere Form (intermediate Form). Allotropisches Silber bildet sich in einer nahezu endlosen Verschiedenheit von Arten und Farben: goldgefärbt, kupferfarbig, blau und blaugrün (diese letztere ist in dünnen Schichten rot oder purpur). Die meisten dieser Arten scheinen unter zwei Bedingungen zu existieren, wovon die eine aktiver ist als die andere.

Wenn wir eine chemisch reine Glasplatte mit einer goldgefärbten Schicht allotropischen Silbers überziehen, lassen diese an der Luft trocknen, setzen sie ferner eine oder zwei Stunden in einem Ofen einer Hitze von 100° C. aus und erhitzen dann die Mitte der Platte über einer Spiritusflamme, so erhalten wir bei genügender Hitze einen Kreis von weisslich-grauer Farbe mit einem schön glänzenden goldgelben Ring umgeben, der heller und brillanter ist als jener Teil der Platte, der nicht von der Hitze verändert wurde. Dieser Ring besteht aus jener Art, welche ich die „mittlere Form" zu benennen vorschlage. Seine Eigenschaften sind besser zu beobachten, wenn man eine Schicht auf reinem Papier herstellt, dessen eines Ende über einer Spirituslampe gerade so weit erhitzt wird, dass das

---

[57]) D. h. natürlich kolloid löslich infolge der peptisierenden Wirkung des NH_3 auf das Silbergel.

Papier anfängt zu sengen. Die Veränderung geht rasch vor sich und breitet sich blitzartig über die erhitzte Stelle der Oberfläche aus. Wenn wir diesen veränderten Teil untersuchen, so finden wir:

1. Dass es von einer dunklen Goldfarbe zu einer glänzenden goldgelben übergegangen ist.

2. Wenn man einen streichenden Druck darauf ausübt, [illegible] es nicht und ändert überhaupt die Farbe nicht [illegible] im [illegible].

3. Ist es viel härter, was man schon bemerkt, wenn man [illegible].

4. Zeigt es nicht mehr die Farbenreaktion mit Ferricyankalium und Eisenchlorid; es dunkelt nur in der Farbe [illegible].

Von diesen charakteristischen Veränderungen ist die zweite die merkwürdigste. Das goldgefärbte Silber in seiner ursprünglichen Form geht leicht in weisses Silber über; fast jede Berührung, jede Reibung bewirkt seine Umänderung. Wenn das Papier, auf welches die Schicht gestrichen wurde, gefaltet wird, so wird das Silber an der Faltenstelle schon grau. Licht und [illegible] vermindern diese Fähigkeit und diese verliert sich oft, auch [illegible] geschützt, schon nach einigen Wochen, wodurch allein schon eine molekulare Veränderung gekennzeichnet ist. [illegible] bemerken, dass die Unregelmässigkeit hauptsächlich darin liegt, dass ein Druck sofort die Umwandlung der ursprünglichen Form in normales Silber herbeiführt. Hitze führt ebenfalls Umwandlung herbei, aber mit einem mittleren Stadium, bei welchem ein Druck keinerlei Wirkung mehr hat.

Die mittlere Form unterscheidet sich vom normalen Silber [illegible] durch ihre schöne gelbe Farbe und ihren höheren Glanz, und diese letzte Eigenschaft tritt besonders dann deutlich hervor, wenn man diese Form auf einer Glasplatte durch Erhitzung herstellt, wie oben beschrieben wurde. Der innere Teil [illegible], welcher sich in weisses Silber umwandelt, wird fast ganz glanzlos, während die Umgebung, die „mittlere Form", ihren hohen Glanz behält. Ihr Zusammenhang ist fast vollständig, denn wenn man sie von der Rückseite durch das Glas betrachtet, wirkt sie wie ein Spiegel.

Diese Umänderung kann wohl molekular sein, sie kann aber auch in einer Entwässerung ihren Grund haben; das letztere erscheint jedoch zweifelhaft, denn es kann durch völlige Austrocknung nicht erreicht werden. Schichten auf Papier, auf Glas und auch festes Material wurden im Vakuum über Schwefelsäure zwölf Tage lang aufbewahrt (Fussnote von Lea: Eine längere Dauer erschien unzulässig wegen der Neigung zu spontaner Veränderung.), ohne dass diese Umwandlung vor sich gegangen wäre. (Die Substanz war natürlich hierbei vor Lichtwirkung geschützt.) Licht bewirkt bis zu einem gewissen Grade dieselbe Veränderung, wie später gezeigt werden wird.

Kupferfarbiges allotropisches Silber. Diese Farbe hängt bis zu einem gewissen Grade von der Vollständigkeit der Waschung ab, welcher das frisch bereitete Material unterworfen wurde. Bei kürzerer Waschung trocknet die Substanz zu schön goldgelber Farbe, bei verlängertem Waschen zu einer rötlichen Farbe, und bei noch weiter fortgesetztem Waschen zu einer tiefen, reichen Kupferfarbe ein. Wenn man das Waschen auf gewöhnliche Weise vollführt, ist es eine sehr mühsame Arbeit; die Substanz geht erst durch das Filter hindurch und verstopft dieses sodann. Diese Arbeit kann aber abgekürzt werden, wenn man erst mit einer Lösung von Rochellesalz wäscht und erst gegen Ende destilliertes Wasser verwendet.

Die beste Art, das gold- oder kupferfarbige Silber herzustellen, ist folgende, wobei die Differenz bloss in der Dauer des Waschens liegt:

Man bringt in ein Gefäss:

Destilliertes Wasser	800 cm^3
20 % Lösung von Rochellesalz	200 cm^3
40 % Lösung von Silbernitrat	50 cm^3

In ein anderes Gefäss bringt man:

Destilliertes Wasser	800 cm^3
20 % Lösung von Rochellesalz	200 cm^3
30 % Lösung von krystallisiertem Eisenvitriol	107 cm^3

Diese Substanzen müssen in der angegebenen Reihenfolge zugesetzt und unmittelbar vor dem Gebrauche erst gemischt werden. Sobald dies geschehen ist, wird die Eisenlösung in die Silberlösung gegossen und längere Zeit tüchtig umgerührt. Das weisse Silbersalz wird fast unmittelbar schön rot, dann dunkelt es nach und wird endlich schwarz.

Substanzen, welche im Charakter jenen ähnlich sind, die ich in dieser und in meinen früheren Abhandlungen beschrieben habe, erhält man, wenn man Silbertartrat mit salpetersaurem Zinnoxydul behandelt.[58] Diese Methode ist aber mühsam, gibt minder schöne Resultate und das goldfarbige Produkt ist weniger rein. Eine schöne stahlblaue Substanz, welche ich auf diese Weise erhielt, zeigte einen nicht geringen Zinngehalt, wahrscheinlich als Zinnoxyd; 10.87 % Zinn wurden bei der Analyse vorgefunden, was 13.80 SnO_2 entspricht. Eine andere Analyse gab 10.66 % was 13.61 SnO_2 entspricht. Im ersten Falle war die gefundene Menge Silber 83.61, im zweiten 84.12 %. Diese Resultate führten zu keiner annehmbaren Formel. Das Zinn ist zweifellos nur als Verunreinigung vorhanden, und da der Eisenprozess viel bessere Resultate ergab, wurde der andere aufgegeben; Silberzitrat gibt ähnliche Resultate.

Wirkung verschiedener Energiearten auf allotropisches Silber.

1. Wirkung der Elektrizität. Wenn diese von hoher Spannung ist, verwandelt sie das allotropische Silber sofort in die gewöhnliche Form. Wenn man ein Papier, das mit einer Schicht von goldfarbigem allotropischen Silber überzogen ist, zwischen die Konduktoren einer Töpler-Holtz-Maschine hält, bildet jeder Funken einen Flecken von gewöhnlichem Silber. Eine mächtige Ladung ist hierbei nicht

[58]) Den „Silberpurpur", das Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs, hat Lottermoser genauer studiert (Lottermoser, „Anorganische Kolloide", Stuttgart 1901, S. 53). Auch Probst (Photogr. Korresp. 1891, S. 161) verwendete schon eine alkalische $SnCl_2$-Lösung zur Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung und erhielt Photochlorid.

nötig; ein Zollfunke einer kleinen Maschine genügt, selbst wenn kein Kondensator vorhanden ist. Man kann auch eine seitliche (lateral) Wirkung beobachten, wenn mehrere Blätter solchen Papieres lose zusammengehalten, zwischen die Kondensatoren gelegt werden. Wenn die Streifen auseinandergehalten werden, kann man die Ausstrahlung schön beobachten, wie sie durch das Silber spielt. Die schöne smaragdgrüne Farbe derselben kontrastiert deutlich mit dem purpurnen Ton des Funkens. Wenn einige Stücke auf diese Art zusammen zwischen die Konduktoren gehalten werden, findet sogar eine Übertragung des Silbers von einem Blatte auf das andere statt, so dass die Rückseite jedes Blattes mit Silber geschwärzt ist, das von dem nächstliegenden Blatte darauf übertragen wurde.

Dass die verzweigten grauen Linien normales Silber sind, kann leicht damit bewiesen werden, dass man das Blatt in verdünnte Lösung von Ferridcyankalium taucht; die von der Elektrizität veränderten Stellen werden von diesem Reagens nicht beeinflusst, während die anderen Teile die charakteristische Reaktion des allotropischen Silbers zeigen. Ein mit Elektrizität behandelter ähnlicher Streifen wurde der Wirkung von Ferridcyankalium ausgesetzt und zeigte, dass dort, wo der elektrische Funke durchgegangen ist, das Silber normal geworden ist, weshalb es von jenem Salze nicht angegriffen wurde.

2. Wirkung der Wärme. Allotropisches Silber wird von trockner und feuchter Hitze in normales Silber überführt.

Trockene Hitze. Wenn eine Schicht von allotropischem Silber auf Glas in einen Exsikkator gelegt, acht oder neun Stunden lang bei 100° C erhalten wird, so findet man die inneren Teile in die mittlere Form verwandelt, während an den Rändern ein Rand von grauem, gewöhnlichem Silber sich vorfindet, und zwar bildet sich dieser Rand schon, bevor noch die Innenteile in die mittlere Form umgewandelt sind.

Bei höherer Temperatur geht der Wechsel rascher vor sich und ist deutlicher zu sehen. Bei 180° ist die erste Wirkung eine Schwärzung (was gewöhnlich bei Erhitzung ein-

tritt); diese setzt sich etwa fünf Minuten fort. Wenn man diese Hitze nun zehn Minuten andauern lässt, verschwindet die leichte Schwärzung wieder und die Schicht zeigt eine glänzende Goldfarbe, zuweilen mit einem leichten Lachstone. Die Umwandlung in die „Mittlere Form“ ist nun beendet; die Schicht nimmt einen gelben Glanz an und reagiert nicht mehr mit Ferridcyankalium. Es ist interessant zu beobachten, dass die Farbenreaktion so lange anhält, wie noch eine Spur von unverändertem Material vorhanden ist, so dass eine Schicht gelben Glanz angenommen haben kann und doch noch eine deutliche Farbenreaktion aufweist, weil eben hier das meiste, aber nicht alles Material verändert wurde. Bei 200° C beginnt die Schicht in etwa zehn Minuten einen weissen Rand zu zeigen und nach einer halben Stunde ist die Umwandlung überall vor sich gegangen. Zu diesen Experimenten ist die beste Unterlage chemisch reines Glas, ausgenommen, wenn man durch Satinieren den gelben Glanz hervorbringen will, wo dann Papier zu verwenden ist; dieses muss aber sehr rein sein. Allotropisches Silber in fester Form auf 180° oder 190° 15 Minuten lang erhitzt, erleidet eine ähnliche Änderung. Während es vorher leicht gepulvert werden konnte, kann man dies nun fast gar nicht mehr, und das Pulver ist gelb statt grauschwarz.

Feuchte Hitze. Eine Schicht auf reinem Papiere, in destilliertes Wasser gelegt, das auf 99°—100° erwärmt wurde, ohne noch zu kochen, ist nach Ablauf einer halben Stunde fast ganz in die mittlere Form umgewandelt; es nimmt satiniert einen reingelben Glanz an, zeigt aber noch Spuren der Farbenreaktion. Eine bessere Art dies zu zeigen ist, wenn man eine auf Glas aufgetragene Schicht in destilliertes Wasser legt und dieses in ein Wasserbad stellt. Nachdem man dieses 24 Stunden nahe bei 100° C erhalten hat, wird man die Schicht rein weiss finden; es ist durch diesen Wechsel nicht verringert, doch kann man es von der Platte trennen, und es erscheint gerade so wie gewöhnliche Silberblätter.

3. Wirkung mechanischer Kraft (streichender Druck). Die geringste Anwendung von Kraft genügt, um sofort goldfarbiges allotropisches Silber in normales Silber umzuwandeln.

Ein abgerundeter Glasstab leicht über die Oberfläche einer Papierschicht geführt, hinterlässt einen weissen Strich. Die Kraft, welche nötig ist, diese Änderung herbeizuführen, kann so gering sein, dass man an der Wirkung zweifeln würde, wenn nicht der unmittelbare Versuch die Tatsache beweisen würde. Vorerst tritt eine auffallende Farbenveränderung ein; die Schicht ist so gelb und glänzend wie Gold, während die Linie, welche mit dem Glasstabe gezogen wurde, wie reines weisses Silber aussieht.

Wenn man eine solche Schicht in eine Lösung von Ferridcyankalium bringt, wechseln die weissen Striche sofort ihre Farbe in Goldfarbe, während die andere Oberfläche eine Folge von glänzenden Farbenänderungen zeigt.[59]) Zu diesem Versuche soll nur frisch bereitetes Material verwendet werden und dieses frisch auf reines Papier oder Karton gestrichen sein, wo es innerhalb einiger Stunden nach dem Trocknen schon benutzt werden soll, weil es besonders in dünnen Schichten in die „mittlere Form" übergeht, auf der der Glasstab einen gelben Strich hervorbringt.

Wenn dieser Versuch unter geeigneten Bedingungen vorgenommen wird, zeigt sich der Effekt als sehr überzeugend durch die sofortige Umwandlung des tiefgelben Metalls zu vollständigem Weiss ohne jede Farbe.

In einer früheren Mitteilung habe ich erwähnt, dass ich auf einer Reise mehrere kleine Gläser mit goldgefärbtem Silber mitführte und am Ende der Reise fand, dass alle in weisses Silber verwandelt waren, ohne eine Änderung des Aggregationszustandes zu zeigen, denn alle behielten die ursprüngliche Form der Stücke. Das gebildete weisse Silber hatte die schöne kalte Farbe des reinen Metalls. Diesen Wechsel schrieb ich der Reibung der einzelnen Stücke aneinander zu, die durch die Bewegung beim Fahren herbeigeführt wurde. Diese Annahme bestätigte sich, denn ich fand, dass, wenn zwischen den Stücken weiche Baumwolle so eingebettet wurde, dass sie jede Bewegung derselben

---

59) Dem Originale der Arbeit sind instruktive Faksimile-Reproduktionen dieser Silberschichten beigegeben.

hinderte, die Gläser über eine vierfache Entfernung transportiert werden konnten, ohne sich zu verändern.

Es wurde auch beobachtet (und dies ist besonders bemerkenswert), dass, wenn eine teilweise Veränderung durch Reibung bewirkt wurde, diese Veränderung sich fortsetzte, wenn auch die Substanz völlig ruhig lag, bis die Umwandlung vollständig war. Mit der Zeit gehen alle festen Teile von allotropischem Silber diese Veränderung zu normalem weissem Silber durch, selbst wenn sie sorgfältig vor Licht geschützt waren.

Von 20 Mustern in fest verschlossenen Röhren und in einer Büchse in der Dunkelkammer ein Jahr aufbewahrt, entging keines der Veränderung.

4. Wirkung starker Säuren. Diese Wirkung auf allotropisches Silber wurde schon beschrieben, und es genügt hinzuzufügen, dass die Umwandlung in normales Silber ohne jede Gasentwicklung stattfindet, denn kein Gasbläschen konnte bei genauester Beobachtung entdeckt werden.

Wenn man mit verdünnter Schwefelsäure auf trockenen Schichten operiert, kann man die Umwandlung leicht stufenweise bis zur „mittleren Form" beobachten.

Mit Schwefelsäure (mit vierfachem Volumen Wasser verdünnt und erkaltet) wird eine eingetauchte Schicht auf Glas oder Papier in 1—2 Sekunden vollständig in die „mittlere Form" verwandelt. Sie ist dann glänzend goldgelb, zeigt aber mit Ferridcyankalium keine Farbenreaktion.

Mit Schwefelsäure, mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt und noch heiss verwendet, geht die Reaktion augenblicklich vor sich, wobei das allotropische Silber in graues normales Silber verwandelt wird. Das auf diese Weise erhaltene Silber ist sehr verschieden und gibt mit Ferridcyankalium keine Reaktion, während selbst gewöhnliche Silberplättchen damit eine blasse Färbung zeigen. Dieselbe Säure wirkt nach dem Abkühlen viel langsamer, das Produkt ist mehr gelblich, was einem grösserem Gehalte von der „mittleren Form" zuzuschreiben ist.

5. Lichtwirkung. Wenn allotropisches Silber in dünner Schicht auf Glas gestrichen wird, kann man es lange Zeit

scheinbar unverändert aufbewahren. Diese scheinbare Unveränderlichkeit ist aber trügerisch. Von dem Augenblicke an, wo die Schicht gebildet wurde, geht eine langsame, aber stetige Veränderung vor sich, die sich dadurch erklärt, dass man eine stufenweise Polymerisation annimmt. Selbst nach 8—10 Stunden Belichtung im zerstreuten Lichte kann ein bestimmter Verlust an Aktivität konstatiert werden, indem man sorgfältig mit Ferricyankalium prüft. Der Wechsel, welcher vor sich geht, liegt in der Neigung, stufenweise in jene Form überzugehen, die ich die „mittlere“ nannte, in welcher die goldgelbe Farbe unverändert bleibt, während die chemische Tätigkeit verloren oder wenigstens sehr verringert ist. Obwohl der Beginn dieses Wechsels schon in wenigen Stunden beobachtet wird, geht er doch langsam vor sich. Bei Belichtung von 1—2 Tagen im Sommer-Sonnenschein (im Winter dauert es viel länger) ist die Umwandlung nahezu vollendet. Die belichteten Teile sind heller und glänzender und in Ferricyankalium-Lösung färben sie sich sehr langsam. Es entsteht nun hier die Frage, ob das Licht bei genügend langer Einwirkung die Veränderung vollständig vollbringen und allotropisches Silber in weisses Silber umwandeln kann. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgendes Experiment gemacht: Bei einem südwestlich gelegenen Fenster, welches freies Licht hatte, wurden Schichten auf Glas und auf Papier exponiert. Einige davon wurden im Kopierrahmen unter einer undurchsichtigen Zeichnung exponiert, die anderen standen nebeneinander unbedeckt. Die Belichtung wurde vier Monate hindurch fortgesetzt, und zwar vom Januar bis Ende Mai. Nach Ablauf dieser Zeit waren die unbedeckten Glas- und Papierschichten schon schön gelb; aber bei jenen im Kopierrahmen waren die belichteten Stellen fast weiss, während die bedeckten Stellen ihre schöne tiefe Goldfarbe beibehalten hatten. Es erschien auf den ersten Blick befremdend, dass die offenen Schichten weniger verändert waren als die im Rahmen belichteten. Dieser Unterschied wurde aber immer bemerkt; die offenen waren immer weniger affiziert als die im Rahmen belichteten. Die Erklärung dieser scheinbaren Anomalie liegt in der Tatsache, dass allotropisches Silber von der Wärme immer mehr verändert wird als vom Lichte. Das Glas des

Kopierrahmens wird in der Sonne sehr heiss, so dass die Schicht unter demselben einer viel höheren Temperatur ausgesetzt ist, als die an offener Luft liegende, und die höhere Temperatur unterstützt die Lichtwirkung.

Seit ich dieses niederschrieb, fand ich, dass sowohl Herschel als auch Hunt bei Chlorsilber dieselbe Tatsache beobachteten, dass nämlich ein damit präpariertes Papier unter Glas schneller kopiert, als wenn es frei belichtet wird, ohne dass sie jedoch die Ursache entdeckten, die aber in beiden Fällen dieselbe ist. Ich habe beobachtet, dass Chlorsilber sich schneller unter warmem Wasser als unter kaltem schwärzt, wenn beide Gefässe nebeneinander dem Lichte ausgesetzt waren.

Es scheint daher, dass die Tätigkeit des Lichtes einigermassen ähnlich ist den anderen Formen von Kräften, dass es aber langsamer wirkt. Versuche zeigten, dass die brechbareren Strahlen die Veränderung bewirken.

Mit der Belichtung geht die Umwandlung in die mittlere Form immer unvollständig vor sich, man braucht lange Expositionen, und bevor noch der Übergang in die mittlere Form vollendet ist, scheint schon die weitere Umwandlung in die weisse zu beginnen. In der Wärme verlaufen diese Vorgänge viel deutlicher.

Wenn eine Schicht auf reinem Papier ein oder zwei Tage im Sommersonnenschein unter einer dichten Zeichnung belichtet wurde, waren die exponierten Teile genügend verändert, um fast alle chemische Tätigkeit eingebüsst zu haben, so dass die in Ferricyankalium-Lösung getauchte Schicht Farben von immenser Verschiedenartigkeit der Töne gibt, gegenüber den von diesem Reagens auf der unveränderten oder aktiven Form erzeugten. Mit manchem Papiere wird dieser Effekt in kürzerer Zeit erreicht, offenbar infolge der Gegenwart von Spuren von unterschwefligsaurem Natron, welches die Lichtwirkung zu unterstützen scheint.

Dieses scheinen mir nicht bloss neue Fakta zu sein, sondern sie gehören auch zu einer neuen Klasse von Tatsachen. Bisher war kein Beispiel bekannt, dass ein Element in so grosser Verschiedenheit von Formen existiert und unter Einwirkung

von irgend einer Kraft so leicht von einer in die andere Form übergehen kann.

Es ist klar, dass ein gewisser Zusammenhang bestehen muss zwischen diesen verschiedenartigen Umwandlungen und den Veränderungen, welche viele Silbersalze unter der Wirkung des Lichtes und anderer Kräfte erleiden.

Dieser Zusammenhang wird im zweiten Teile dieser Abhandlung erläutert werden. Gegenwärtig will ich noch eine genauere Beschreibung der Farbenreaktion geben, die speziell charakteristisch für das allotropische Silber ist.

Die Farbenreaktion. Wenn allotropisches Silber in eine Lösung getaucht wird, welche leicht Sauerstoff, Schwefel oder ein Halogen abgibt, bildet sich eine Schicht, welche die Farbe dünner Blättchen zeigt. Solche Phänomene sind bekannt, wie man es z. B. beim Blau- und Gelbwerden des Stahles bei gewissen Hitzegraden, sowie auch beim Färben anderer Metalle beobachten kann, wenn sie sich mit einer Oxyd- oder Schwefelschicht überziehen. Beim allotropischen Silber sind diese Farben sehr brillant, wahrscheinlich weil das Silber am besten unter allen Metallen jene Strahlen reflektiert, die einen nahezu rechten Einfallswinkel besitzen; es reflektieren dann nahezu 90 % derselben. Goldfarbiges Silber gibt dabei den brillantesten Effekt.

Die Substanzen, welche diese Reaktionen bewirken, sind Ferricyankalium und Permanganat, Eisen- und Quecksilberchlorid, Unterchlorigsaure und Schwefel-Alkalien, Gemische von Kaliumbichromat mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure, Jodlösung usw. Eine 5 oder 10 % Lösung von Ferridcyankalium ist hierzu das beste Reagens, denn es zeigt die Wirkung am deutlichsten.

Besonders ist das damit erzeugte Blau von grosser Reinheit und die Purpurtöne sind sehr reich. Eisenchlorid gibt schöne Farben, besonders eine eigentümlich spielende Rosafarbe. Es muss sehr verdünnt angewendet werden, bis die Lösung ihre gelbe Farbe verliert und nur mehr strohfarben erscheint. Es geschieht hierbei oft, dass die charakteristische Farbe nicht erscheint, so lange die Schicht sich in der Lösung befindet und nur einen Bronzeton zeigt; die Ausbleichfarbe

wird dann erst sichtbar, nachdem man die Schicht in Wasser getaucht und mit Fliesspapier abgetupft hat. Übermangansaures Kali gibt auch eine Reihe schöner Farben auf allotropischem Silber: es ist aber etwas unzuverlässig in der Wirkung.

Ferricyankalium - Verbindungen sind daher die besten Reagentien. Was aber die Substanz betrifft, aus welcher die gebildete Schicht besteht, so ist es schwer zu entscheiden, ob es ein Silber-Suboxyd ist oder ein Eisencyanür. Wenn Ferricyankalium auf feuchtes oder allotropisches Silber einwirkt, welches in ersterer Lösung verteilt ist, und die Einwirkung ihre Grenze erreicht hat, so ist das Silber vollständig in ein gelblich weisses Pulver verwandelt, das fast ganz aus Silber-Eisencyanür besteht, dem eine kleine Menge Silber-Eisencyanid anhängt.

Von den vielen Arten Silber, welche bestehen, kann das allotropische nur in zwei übergeführt werden. Elektrische Funken von hoher Spannung, Hitze und Säuren verwandeln es in mattes, graues Silber. Auf diese Art hat das Ferridcyankalium keinerlei Wirkung, wie man aus der Beobachtung der Platten ersehen kann. Licht unter einem Glase und Druck verwandeln allotropisches Silber in glänzendes weisses Silber, und auf dieses wirkt Ferricyankalium leicht ein, indem es die Silberfarbe in Goldfarbe umändert. Ich brauche hierbei wohl nicht zu erwähnen, dass diese Goldfarbe mit der allotropischen Form nichts zu tun hat; sie scheint sich auf folgende Art zu bilden: Wenn Ferricyankalium auf eine Schicht allotropischen Silbers einwirkt, wandelt es zuerst die Goldfarbe in Goldbraun um, das dann rasch in die anderen Töne übergeht. Die Einwirkung auf das glänzend weisse Silber ist aber sehr oberflächlich und erreicht höchstens die Goldtonstufe, die einer Silberschicht von 0.000150—0.000160 mm Dicke entspricht.

Die Farbenfolge, welche man auf allotropischem Silber mit Ferricyankalium erhält, ist:

Erste Reihe: Nussbraun, Rotbraun.

Zweite Reihe: Reicher und tiefer Purpur, Dunkelblau, glänzendes Blau, blasses Blaugrün, bräunlich Rot.

Dritte Reihe: Rötlich Pupur, bläulich Purpur, reiches Grün.

Die vierte Reihe ist unbegrenzt, denn hier sind die Farben sehr gemischt; wahrscheinlich ist die Wirkung dann nicht mehr genügend gleichmässig. Nebst der Abwesenheit der vierten Reihe ist bezüglich der Unterschiede, wie man beobachtet haben wird, zu bemerken, dass statt des Gelb der zweiten Reihe, entsprechend einer Luftschicht von 0.000432, hier ein Grün zu finden ist, obwohl dieses einen mehr bräunlich-gelben Ton besitzt, als das der dritten Reihe. In der dritten Reihe findet man niemals ein reines Blau, welches 0.000602 mm entspricht, sondern bloss eine Folge von schönem Rot- und Blaupurpur, die stufenweise in Grün übergehen.

Es gibt wenige Experimente, die schöner sind als diese Farbenwechsel. Die Reinheit der Farben hängt aber sehr viel von der Reinheit des Papieres ab, das man hierzu verwendet. Wenn dieses nicht ganz rein ist, wird oft der Wechsel vom Blassblau der zweiten Reihe verschlechtert.

Ich habe versucht, einen Begriff jener Farben in Tafeln zu geben, es hat sich aber gezeigt, dass dies ein schwieriges Unternehmen ist, denn die Brillanz und Tiefe der Farben des Originals konnten nicht genau wiedergegeben werden.

Allotropisches Silber.

II. Teil.

Beziehungen zu dem Silber der gewöhnlichen Verbindungen. — Im ersten Teil dieser Abhandlungen haben wir eine der am schärfsten ausgeprägten Formen des allotropischen Silbers, die goldfarbige, behandelt. Die blaue Form in löslichem und unlöslichem Zustande werden wir in einer späteren Abhandlung genau beschreiben. Gegenwärtig wollen wir jedoch nur die Beziehungen der allotropischen Formen zu dem Silber im allgemeinen besprechen, wie es in Verbindungen und besonders in Haloiden zu finden ist.

Es gibt ein wohlbegründetes Gesetz, nach welchem von einer Substanz, wenn sie in zwei Formen besteht, wovon eine die polymere der anderen ist, die erstere grössere Dichte und weniger chemische Energie besitzt. Verbindungen sind ge-

wöhnlich von einem Verluste der chemischen Tätigkeit begleitet, und die Polymerisation eines Körpers besteht darin, dass er sich mit sich selbst verbindet.

Wenn nun eine Substanz in zwei allotropischen Formen bestehen und durch Druck von einer Form in die andere übergeführt werden kann, so besitzt der durch Druck entstandene Körper immer eine grössere Dichte als der andere und ist auch ein polymeres des ersteren (Fussnote von Lea: Siehe Untersuchungen von Spring: „Über die Wirkungen des Druckes", Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XVI, pag. 1002, 1003.). Beim allotropischen Silber erhält dieses Gesetz seine Bestätigung. Ich habe seinerzeit erwähnt, dass goldfarbiges Silber ein spezifisches Gewicht von 8.5 besitzt, während das des normalen Silbers 10.5 bis 10.6 ist. Die grössere chemische Tätigkeit der goldfarbigen Form wird durch ihre grössere Affinität für Sauerstoff, für Schwefel und für die Halogene bewiesen. Ferner offenbart sie sich auch durch die Leichtigkeit, mit welcher diese Form in eine andere übergehen kann. Spring hat bei seinen bemerkenswerten Untersuchungen einen Druck von vielen tausend Atmosphären angewendet. Allotropisches Silber wird aber leicht durch einen blossen Druck mit dem Finger oder durch eine Temperatur von 100° C in normales Silber verwandelt.

Eine Form des allotropischen Silbers hat die Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein. Die Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit ist aber oft durch einen Übergang in eine einfachere molekulare Struktur gekennzeichnet. Bis jetzt konnte man ein Metall nur in einem anderen Metalle lösen, und das Verhalten so gelöster Metalle war in den letzten Jahren Gegenstand sehr interessanter Untersuchungen durch mehrere Chemiker. Ramsay (Fussnote von Lea: R. Trans. 1889, pag. 521; auch Wiedemann, Referate 1889, pag. 993.) prüfte die Abnahme des Quecksilber-Dampfdruckes durch Lösung anderer Metalle in demselben. Heycock und Neville prüften den Fall des Erstarrungspunktes der Metalle, besonders des Zinnes, welcher durch Lösung anderer Metalle in demselben bewirkt wird. (Fussnote von Lea: Journ. Chem. Soc. 1890, pag. 376. — Nature, Januar 1891, pag. 262.) Diese beiden Untersuchungen führten

direkt zu dem Schlusse, dass im Falle einer verdünnten Lösung eines Metalles in einem anderen das gelöste Metall sich in der atomistischen Form befand. (In allen Fällen geben einige Metalle ausnahmsweise Resultate, das Silber befand sich jedoch nicht unter diesen.) Tammann's Untersuchungen über die Legierungen von Quecksilber führten zu ganz ähnlichen Schlüssen.

Die Tatsache, dass ein Metall, in einem anderen Metall gelöst, die atomistische Form annimmt, gewährt demnach keinen weiteren Beweis, dass es denselben Zustand bei der Lösung in Wasser annimmt. Denn in der Tat ist die Lösung eines Metalles in Wasser etwas so neues, dass wir keine Beweise durch Vergleiche herstellen können. Die oben angeführte Analogie erlaubt uns aber doch die Annahme, dass die Löslichkeit des Silbers dem Übergange in eine sehr einfache, wahrscheinlich in die Atomform zugeschrieben werden könnte.[60]) Man kann daher auch sagen, dass alle Betrachtungen zu zeigen scheinen, dass die allotropischen Formen des Silbers im allgemeinen eine einfachere molekulare Struktur besitzen als jene Form, die ich die mittlere (Intermediate) nannte, und dass diese wieder einfacher beschaffen ist als normales Silber.

Im vorliegenden Falle haben wir drei bestimmte Formen in Betracht zu ziehen: 1. Allotropisches, 2. mittleres, 3. gewöhnliches Silber.

Wir bemerken, dass 1 mit grösster Leichtigkeit und auf verschiedenen Wegen in 2 und 3 umgewandelt werden kann, und dass 2 in 3 verwandelt werden kann, dass jedoch diese Umwandlungen niemals im entgegengesetzten Sinne stattfinden können. Um gewöhnliches Silber in allotropisches zu verwandeln, müssen wir es zuerst in einer Säure auflösen, d. i. wir müssen es von der polymeren in die atomistische Form überführen, und nur von dieser kann man allotropisches Silber erhalten.

---

60) Es würde an dieser Stelle zu weit führen, die Anschauungen Lea's zu diskutieren; man findet in dem Buche von Zsigmondy „Zur Erkenntnis der Kolloide“ alles Notwendige.

Wenn man dieses wichtige Faktum vor Augen hat und die Eigenschaften der drei Formen in Betracht zieht, so mag man als eine leitende Hypothese die Ansicht hinstellen, dass sie die drei möglichen molekularen Formen des Silbers repräsentieren, und zwar die atomistische, die molekulare und die polymere.[61])

Da das Silber in seinen Verbindungen und in seinen Salzlösungen nur in der atomistischen Form besteht, so ist es leicht begreiflich, dass, durch Reduktion aus solchen Lösungen abgeschieden, die Atome sich zu Molekeln vereinigen. Gewöhnlich vereinigen sich elementare Atome auf diese Art, aber die Phänomene der Entstehungsmomente zeigen an, dass diese Vereinigung nicht im Augenblicke der Trennung stattfindet, und es ist mindestens wahrscheinlich, dass unter gewissen Umständen diese Vereinigung zu Molekeln ganz verhindert werden kann. In manchen Fällen findet tatsächlich keine solche Vereinigung statt; wenigstens vier Metalle gibt es, deren Dampf den atomistischen Zustand anzeigt. Ob dieser Zustand nach der Kondensierung fortdauert, wissen wir nicht, es ist aber nicht unmöglich, dass dem so sei. Gleicherweise kann allotropisches Silber in atomistischem Zustande sich befinden, dann wird es aber mehr wirksame Affinität für Sauerstoff und für die Halogene zeigen als die gewöhnliche Form. Dies ist nun unzweifelhaft beim allotropischen Silber der Fall.

Es gibt keinen Zweig chemischer Tatsachen, in welchem unsere Kenntnisse so mangelhaft sind, als eben in der der molekularen Konstitution fester Körper und besonders von Metallen. Alles, was wir sagen können, ist, dass in Metallen, so weit wir sie kennen gelernt haben, diese Konstitution sehr kompliziert ist, und dass die Molekeln viele Atome enthalten. Wenn Substanzen so verschiedenartige Formen annehmen können, die sich alle untereinander strenge unterscheiden, wie dies beim Silber zu finden ist, so müssen wir entweder die eben angegebene Theorie seines Charakters annehmen, oder aber wir müssen voraussetzen, dass die verschiedenen Formen verschieden polymerisch sind. Um nun zu entscheiden,

---

[61]) Auch hier gilt das unter Note 60 Gesagte.

welche der beiden Annahmen die wahrscheinlichere ist, kann man nur einen Vergleich anstellen, ob eine Analogie zu finden wäre zwischen den allotropischen Formen des Silbers und jenem Silber, von dem man genau weiss, dass es in der atomistischen Form besteht, und zwar in seinen Verbindungen. Zu diesem Vergleich wollen wir die Silberhaloide (und besonders Chlorsilber) wählen.

Äusserungen verschiedener Kräfte auf Silberhaloide. Parallelismus mit allotropischem Silber. Es ist eine bekannte Tatsache, dass gewisse Kräfte, z. B. Licht, die Silberhaloide beeinflussen. In Anbetracht dessen, was wir bisher über die Wirkung aller Kräfte auf allotropisches Silber gesagt haben, scheint es wünschenswert, auch eine allgemeine Prüfung dieser Kräfte auf Silberhaloide vorzunehmen und zu entscheiden, ob eine Gleichartigkeit zwischen beiden zu finden ist.

Man muss beachten, dass die Wirkung verschiedener Kräfte auf Silberhaloide geteilt ist, indem deren Einfluss von entgegengesetzten und fast gleichartigen Kräften verhindert zu werden scheint. So ist im Falle der Lichtwirkung das Bestreben, die Atome des Silbers zu Molekeln zu vereinigen, durch die kräftige Affinität des Chlors zu atomistischem Silber gehindert. Die Wirkung der Elektrizität von hoher Spannung ist, wie man weiss, der Lichtwirkung ähnlich, insofern sie einen sichtbaren Effekt hervorbringt. Bei der Wirkung von Wärme und Druck auf die Silberhaloide werden wir zeigen, dass zuerst nur eine blosse Andeutung einer Wirkung stattfindet, die dem Auge noch unsichtbar ist, die aber durch reduzierende Mittel zum Vorschein gebracht werden kann, wie oben beschrieben wurde. Die Wirkung aller dieser Kräfte scheint aber durch entgegenwirkende Affinitäten fast paralysiert zu werden. Und doch findet in jedem Falle eine Wirkung statt, die immer in einer Richtung zu finden ist, die mit der Wirkung derselben Kraft auf allotropisches Silber korrespondiert.

Elektrizität von hoher Spannung macht, wie man weiss, auf eine Silberhaloidschicht einen Eindruck, der durch

Entwicklung merkwürdige Zeichnungen zeigt.[62]) Wenn ein elektrischer Funke durch Papier geht, das eine Chlorsilberschicht trägt, so ist der Durchtrittspunkt durch einen kleinen Kreis von violetter Farbe markiert, der eine sichtbare Veränderung, wahrscheinlich zu Subchlorid, anzeigt.

Mechanische Kraft. Vor mehr als 20 Jahren wies ich nach, dass durch einen leichten Druck eine unsichtbare Wirkung, die aber entwicklungsfähig ist, auf einer Jodsilberschicht erzielt werden kann; Linien wurden mit einem Glasstabe oder einem anderen harten Material gezogen; eine erhabene gepresste Karte wurde leicht an die Schicht gedrückt und diese Eindrücke gaben bei der Entwicklung ein Bild mit allen Details. Diese Versuche wurden häufig mit gleichem Resultate wiederholt. Später habe ich sie auch auf Bromsilber mit gleicher Wirkung vorgenommen.

Wärme. Um die Wirkung der Wärme auf Bromsilber zu zeigen, wurden Stücke von damit überzogenem Papier unter den Exsiccator gelegt (natürlich bei unaktinischem Lichte) und darin bis zu einem gewissen Grade erhitzt. Von jedem dieser Papierstücke, die erhitzt wurden, war die Hälfte ohne Erwärmung aufgehoben worden, und nun wurden beide Hälften nebeneinander in Oxalatentwickler gelegt. Ein Vergleich zeigt deutlich die Wirkung der vorhergegangenen Erwärmung, indem folgende Resultate sich ergaben: Ein Stück 3 Minuten auf 145° C. erhitzt, wurde schnell schwarz im Entwickler, das unerwärmte Stück blieb weiss. Ein Stück 15 Minuten erwärmt, bei 131° C. beginnend und bei 136° C. endigend, zeigte sich noch mehr beeinflusst als das vorige, indem die längere Exponierung die geringere Wärme aufwog. Das Kontrollstück blieb weiss. Ein Stück acht Minuten auf 107—108° C. erwärmt, war wohl bestimmt, aber nicht stark beeinflusst; Nebenstück wie oben. Ein Stück 17 Minuten auf 100—102° C. erwärmt, war fast unverändert. Eine lange und sorgfältige Entwicklung brachte nur einen schwachen Unterschied zwischen den beiden Blättern hervor.

---

[62]) Über lichtelektrische Erscheinungen vergl. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 409 u. f.

Um bei diesen Versuchen Genauigkeit zu erhalten, mussten die Blätter im Exsiccator auf Glas und nicht auf einer Metallplatte erwärmt werden, da dieses immer wärmer wird, als das Thermometer die umgebende Luft anzeigt. Da einmal eine Metallplatte angewendet wurde, zeigte das Papier, das sich infolge der Hitze kräuselte, an jenen Stellen, die das Metall berührt hatten, bei der Entwicklung eine dunklere Farbe als jene Teile, die nur durch die Luft erhitzt wurden. Bei einer Glasunterlage kam dieser Unterschied nicht vor.

Durch diese Versuche wurde festgestellt, dass die Wirkung der Wärme auf AgBr bei etwa 100° C. beginnt, bei 108° C. noch schwach ist und langsam fortschreitet, dass sie aber schon bei 120—126° C. kräftig sich zu äussern beginnt, was bei weiterer Erhöhung der Temperatur sichtbar fortschreitet. Diese Wirkung zeigt eine scharf ausgeprägte Analogie mit allotropischem Silber.

Auf den ersten Blick mag es wohl sonderbar erscheinen, dass eine Temperatur von 100° C. eine bleibende Wirkung auf eine Substanz äussern soll, welche einen hohen Hitzegrad aushält, ohne sich zu zersetzen; die Erklärung liegt aber im ersteren Falle in der Gegenwart von Wasser, denn wenn AgBr im Papier gebildet wird und an der Luft trocknet, hält es immer Feuchtigkeit zurück. Selbst bei 100° C. wird diese Feuchtigkeit noch nicht ausgetrieben, denn ein Silberhaloid braucht eine mehrere Stunden andauernde Temperatur von 130—140° C, bevor es aufhört an Gewicht zu verlieren, daher muss in allen oben angegebenen Fällen Feuchtigkeit vorhanden gewesen sein.

Es erübrigt noch zu zeigen, dass bei einer genügend langen mässigen Erwärmung bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine sichtbare Zersetzung stattfindet.

Zu diesem Zwecke wurde AgCl mit einem Überschusse von HCl gefällt und nach sorgfältigem Waschen in ein Glasrohr von etwa 1 cm innerem Durchmesser und $^1/_2$ m Länge gegeben und mit einer Gebläselampe zugeschmolzen. Während dieser Operation war das AgCl sorgfältig vor Lichtwirkung geschützt. 5 oder 6 cm^3 reines Wasser wurden vorher zu dem Chloride gegeben, und da beabsichtigt wurde, alle oder

fast alle Druckwirkung auf die Substanz so viel wie möglich zu verhindern, damit allein die Wärmewirkung sichtbar würde, hatte ich ein so langes Rohr gewählt, von dem nur die eine Hälfte in ein Chlorcalciumbad getaucht und die andere Hälfte während der ganzen Operation kalt gelassen wurde.

Das AgCl bildete bald einen festen Klumpen und wurde vom gebildeten Wasserdampf bis zur Hälfte des Rohres emporgehoben. Dies war zwar nicht beabsichtigt, entsprach aber doch meinen Wünschen, denn das Chlorid wurde dadurch immerfort Wasserdämpfen von 100° C. ausgesetzt. Es begann bald sich zu färben und nach drei oder vier Stunden waren die unteren Teile schon lilabrau, die oberen grau, wobei dieser Farbenwechsel sich bis ins Innere der Masse fortsetzte. Einige kleine Teilchen von AgCl, die an den Rohrwänden hingen, waren völlig geschwärzt.

Als das Rohr am anderen Tage geöffnet wurde, zeigte sich keine Gasentweichung; das Wasser hatte eine schwache, aber bestimmt alkalische Reaktion, welche zeigte, dass genug Alkali vom Glase weggelöst wurde, um jede Säurebildung durch Zersetzung des Chlorides zu neutralisieren, denn das Wasser enthielt Spuren von Chloralkalien.

Ein ähnliches Experiment wurde mit AgBr versucht, das mit HBr Überschuss gefällt und sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Die Wirkung von zerstreutem Lichte auf AgBr ist sehr verschieden von der auf AgCl. Ein Teil von ersterem wechselte in zerstreutem Lichte die Farbe bald von gelb zu grünlichgelb, aber nach diesem ersten Wechsel war die Veränderung äusserst langsam und hatte nach einer Stunde erst ein schmutzig-grünes Grau erreicht. Die Wirkung von direktem Sonnenlichte war aber sehr verschieden: 15 Minuten Exposition veränderten das Grüngrau schon zu einem dunklen Chokoladebraun.

Im Rohre bildete das AgBr keinen solchen Klumpen wie das Chlorid, teilte sich aber in Kugeln, die am Boden des Glasrohres liegen blieben. Da das Chlorcalciumbad bedeutend über 100° C. erhitzt wurde, kochte das Wasser im Rohre

beständig, kondensierte sich am oberen Teile und fiel von hier wieder herab. Sechs Stunden solcher Behandlung erst brachten das AgBr zu derselben grünlichen Farbe, die es bei zerstreutem Lichte in fünf Minuten erhielt.

Aus diesen Experimenten ist der Schluss zu ziehen, dass beide Haloide durch feuchte Hitze eine wirkliche Zersetzung erleiden, das Chlorid jedoch viel mehr als das Bromid. (Fussnote von Lea: Licht und Hitze wirken auf AgCl verschieden ein. Hitze kann es ohne Feuchtigkeit nicht zersetzten, Licht tut dies aber. 1889 zeigte der Verfasser dieser Arbeit, dass geschmolzenes AgCl in Petroleum gegossen und nach dem Erkalten dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich sofort schwärzte.)

Chemische Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt allotropisches Silber schnell in normales, und wenn daher der Parallelismus, von dem ich gesprochen habe, wirklich besteht, sollten Zeichen, welche mit verdünnter Schwefelsäure auf Bromsilber gemacht werden, entwicklungsfähig sein.

Mit einem Glasstabe, der in mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure getaucht war, wurden auf Bromsilber Zeichen gemacht. Nach drei Minuten wurde das Papier in fliessendem Wasser ein oder zwei Stunden gewaschen.

Beim Eintauchen im Oxalatentwickler erschien gar nichts. Im Vertrauen, dass ein Effekt stattfinden müsse, wurde das Experiment mehrmals wiederholt und die Resultate sofort geprüft. Auf einem Blatte wurde gesehen, dass die Striche erschienen waren, aber umgekehrt, d. h. lichter als der Grund, der durch fortgesetztes Entwickeln schon gefärbt war. Dies gab den Schlüssel; es zeigte, dass Spuren der Säure so fest hafteten, dass sie durch Waschen und durch die Entwicklungsflüssigkeit nicht entfernt wurden, und diese hinderten die Reduktion. Es wurde daher bei einem folgenden Versuche nur kurz gewaschen und dann das Papier in Wasser gelegt, welches eine Spur Ammoniak enthielt; nach 10—15 Minuten erst wurde das Papier sorgfältig gewaschen. Das Resultat war überraschend; die Streifen kamen unmittelbar nach dem Ein-

legen in den Entwickler sofort kräftig braun auf weissem Grunde zum Vorschein.[63])

Kalte Schwefelsäure und auch unverdünnte wird allgemein für unwirksam auf Silberhaloide gehalten; man weiss aber, dass heisse Schwefelsäure die Haloide zersetzt. Die vorhergehenden Versuche lassen keinen Zweifel, dass kalte verdünnte Schwefelsäure einen Anfangseffekt, der unsichtbar ist, hervorbringt, der durch Entwicklung mit einem reduzierenden Agens sichtbar gemacht werden kann. Diese Säurewirkung muss daher in eine Reihe mit der Licht- und Wärmewirkung gestellt werden. In allen drei Fällen tritt eine unsichtbare Wirkung ein, die nur durch Reduktionsmittel sichtbar wird. Aber in allen Fällen kann das Agens, welches diese unsichtbare Wirkung hervorbringt, durch fortgesetzte Einwirkung unter günstigen Umständen auch eine sichtbare Veränderung der Schicht bewirken ohne die Mitwirkung reduzierender Mittel.

Licht. Die Silberhaloide zeigen in ihrer Lichtempfindlichkeit eine wichtige Verwandtschaft zu der des allotropischen Silbers. Wenn z. B. AgCl mit einem Überschusse von HCl gefällt dem Lichte ausgesetzt wird, enthält das geschwärzte Produkt offenbar kein metallisches Silber. (Es ist wahrscheinlich, dass die Spur vom metallischem Silber, welche an Salpetersäure abgegeben wird, von der Zersetzung einer sehr kleinen

---

[63]) Die Wirkung der Schwefelsäure und anderer Säuren ist nach den Untersuchungen des Herausgebers (Photogr. Korresp. 1902, S. 563 u. f.) auch bei Bromsilbergelatine zu beobachten, auch tritt in diesem Falle, ebenso wie bei der Wirkung des H_2O_2 eine der Solarisation ähnliche Umkehrung ein. Diese Verhältnisse bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung und sind gewiss nicht so einfach, wie sie Carey Lea sich vorzustellen scheint. Besonders ist bei der intensiv verschleiernden Wirkung der Salpetersäure auf Bromsilbergelatine sicherlich keine Reduktionswirkung denkbar; ferner ist in Erwägung zu ziehen, dass nach primärem Fixieren keine physikalische Entwicklung der mit jenen Agenzien behandelten Schichten möglich ist. Vielleicht bilden jene Körper mit dem Bromsilber Adsorptionsverbindungen, in denen die Schutzwirkung der Gelatine vermindert erscheint, so dass das in Gelatine eingebettete AgBr wieder seine leichte Reduktionsfähigkeit erhält, die es stets zeigt, wenn es nicht durch ein organisches Kolloid geschützt ist. Vergl. Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", Halle 1907, S. 122 u. f.

Menge Subchlorid herrührt. Wie dem nun auch sei, so ist doch das Subchlorid und nicht metallisches Silber das Hauptprodukt.)

Dies hat immer als ein unerklärliches Resultat gegolten. Es existieren zwei Verbindungen von Chlor und Silber; die eine ist sehr beständig, kann ohne Zersetzung geschmolzen werden, die andere ist so unbeständig, dass sie kaum isoliert bestehen kann, und doch wird die beständige Verbindung rasch durch Licht zersetzt, selbst durch ein schwaches zerstreutes Licht, während die unbeständige Verbindung dem strengsten Sonnenlichte viele Tage widersteht.

Als ich die Lichtwirkung auf allotropisches Silber prüfte (siehe I. Teil), fand ich einen gleichen, höchst merkwürdigen Effekt. Obwohl alle anderen Kräfte allotropisches Silber schnell und leicht in normales Silber überführen, so bewirkt doch das Licht bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei monatelanger Exposition, diesen Effekt nicht. Wenn wir zugeben, dass die atomische Form des Silbers im AgCl der allotropischen Form entspricht, und das die kondensierte Form des Subchlorids der „mittleren Form“ entspricht, werden wir eine glaubwürdige Erklärung der Lichtwirkung erhalten.

Die Unfähigkeit des Lichtes, die Zersetzung, die es im allotropischem Silber bewirkt, weiter zu bringen als zur „mittleren Form“, entspricht ganz seiner Unfähigkeit, die Zersetzung des AgCl weiter zu treiben als zur Bildung von Subchlorid oder vielmehr von Photochlorid (wobei unter AgCl nur jenes verstanden ist, das mit HCl-Überschuss gefällt wurde). Diese Erklärung scheint eine wirkliche Schwierigkeit zu beseitigen und zeigt zugleich einen vollkommenen Parallelismus zwischen dieser Lichtwirkung und der auf allotropisches Silber.

Obwohl diese Untersuchungen der Silberhaloide angestellt wurden, um die Beziehungen festzustellen, die zwischen ihnen und dem allotropischen Silber bestehen, so haben dieselben doch viel Interessantes in Beziehung auf die Haloide selbst gezeigt, und lassen die Natur derselben in einem einigermassen neuen Lichte erscheinen. Es wurde nämlich gezeigt, dass die Haloide, obwohl sie in mancher Richtung grosse Beständigkeit zeigen, doch in ihrem Gleichgewichte so leicht gestört werden können, dass die leiseste Einwirkung nicht

bloss des Lichtes, sondern von jeder Kraft nicht nur einen momentanen, sondern auch einen bleibenden Eindruck hinterlässt, der, obwohl unsichtbar, doch die Tendenz der Molekeln derselben sehr erhöht, unter einem reduzierenden Agens zu zerfallen. Weiter zerstören vier Kräfte: Licht, Hitze, Elektrizität und chemische Wirkung, wenn sie stärker zur Äusserung kommen, die Molekeln derselben vollständig. Eine Kraft, die mechanische, kann nur eine unsichtbare Wirkung hervorbringen und macht daher eine Ausnahme in Bezug auf die Fähigkeit der Zersetzung. Dieser Fall wird erst noch untersucht und es ist wahrscheinlich, dass ich später zeigen werde, wie die Analogien vollständig und ohne Ausnahme sind.

Dieselbe Vollständigkeit besteht in den Analogien, die der Hauptgegenstand dieser Abhandlungen sind, nämlich jene, welche zwischen dem allotropischen Silber und dem Metalle bestehen, wie es in den Silbersalzen vorkommt. Kein anderes als ein Silbersalz zeigt ein so wunderbar gestelltes Gleichgewicht, welches für alle Formen von Kräften empfindlich ist. Allotropisches Silber zeigt aber eine fast gleiche Fähigkeit, sich den Kräften in allen ihren Äusserungen zu fügen und Veränderungen von ganz gleichem Charakter zu erleiden.

Die Schlüsse, die aus dem Vorhergehenden gezogen werden können, lassen sich demnach dahin zusammenfassen, dass Silber in drei Formen bestehen kann: I. Allotropisches Silber, welches seiner Natur nach sehr vielseitig („protean") ist; es kann in Wasser löslich oder unlöslich sein; kann gelb, rot, blau oder grün sein; kann fast jede Form annehmen und zeigt in seinen unlöslichen Varietäten immer eine gewisse Elastizität, d. h. wenn es im breiigen Zustande auf eine glatte Fläche gestrichen wird, trocknen die Partikelchen in optischem Kontakte mit leuchtendem metallischen Glanze. Es ist chemisch aktiv. 2. Die mittlere Form, welche gelb oder grün sein kann, zeigt immer metallischen Glanz, ist aber niemals plastisch und ist chemisch fast so indifferent wie weisses Silber. 3. Gewöhnliches Silber .... ferner dass allotropisches Silber immer in die mittlere Form oder direkt in gewöhnliches Silber übergeführt werden kann, dass aber diese Übergänge nie umgekehrt stattfinden können, so dass, um gewöhnliches Silber in allotropisches zu ver-

wandeln, ersteres zunächst durch eine Verbindung in die atomistische Form übergeführt und dann aus dieser wieder zurück in die metallische Form gebracht werden muss, unter Bedingungen, welche die Atome hindern, sich zu vereinigen. Dass allotropisches Silber durch alle Energiearten beeinflusst wird und dass diese Einwirkung immer in einer Richtung stattfindet, nämlich der Verdichtung. Dass die Silberhaloide durch dieselben Agentien ähnlich beeinflusst werden. Dass ein bemerkenswerter Parallelismus zu finden ist zwischen den zwei Wirkungen, besonders wenn wir in Betracht ziehen, dass bei den Haloiden die Einwirkung der Kräfte etwas gehemmt ist durch die starke Affinität, welche die Halogene für atomisches Silber zeigen. Wir haben daher gerechtfertigten Grund anzunehmen, dass in den Silberhaloiden Silber von allotropischer Form existieren mag.[64]

(Original in Americ Journ. of Science; Vol. XLI April 1891. S. 179—190. S. 259—267.

Allotropisches Silber.

III. Teil.

Blaues Silber in löslicher und unlöslicher Form.

Als vor ungefähr zwei Jahren meine erste Abhandlung über allotropisches Silber veröffentlicht wurde, schien diese Substanz das Resultat einer sehr begrenzten Reihe von Reaktionen zu sein, die untereinander zusammenhängen. Weitere Forschungen haben aber gezeigt, dass das allotropische Silber ein weit öfter vorkommendes Produkt ist, als es zuerst schien. Wo immer bei der Reduktion von Silber sich eine rötliche Farbe zeigt, kann man als wahrscheinlich annehmen, dass allotropisches Silber gebildet wurde, selbst wenn es wieder zerstört wird, bevor es isoliert werden konnte.

---

[64]) Diese Spekulationen Lea's sind zwar sehr geistreich, aber kaum stichhaltig; vergl. auch Note 60.

Was aber besonders merkwürdig erscheint, ist, dass allotropisches Silber in gewissen, häufig vorkommenden Reaktionen sich reichlich bildet, wo dessen Gegenwart niemals vorausgesetzt wurde, so reichlich, dass manche dieser Reaktionen die Methode angeben, Silber in löslicher Form herzustellen. Bei photographischen Operationen wird oft Silber durch Tannin reduziert, wenn Alkalien gegenwärtig sind. Man hat sich dabei nicht vorgestellt, dass durch leichte Änderung der Bedingungen die ganze Menge Silber als Metall in Lösung übergehen könne mit der charakteristischen, intensiv blutroten Farbe.

Einige dieser Reaktionen wollen wir hier genauer beschreiben.

Allotropisches Silber, erhalten mit Dextrin und Ätzkali. Wenn Dextrin in einer Ätzkali- oder Ätznatron-Lösung aufgelöst und dann Silbernitrat zugefügt wird, wobei das Alkali in geringem Überschuss erhalten werden muss, so wird das Silber zuerst als das wohlbekannte braune Oxyd gefällt. Diese braune Farbe wechselt aber sofort zu einem rötlichen Chokoladebraun, und in demselben Augenblicke beginnt es sich aufzulösen. In wenigen Minuten wird es mit tiefroter Farbe völlig gelöst sein, und zwar so dunkel gefärbt, dass es fast schwarz erscheint.

Einige Tropfen hiervon in Wasser gebracht, erteilen diesem eine schöne rote Farbe von völliger Durchsichtigkeit. Eine Prüfung mit dem Spektroskop lässt keinen Zweifel, dass wir es mit einer wirklichen Lösung zu tun haben.

Es ist interessant zu beobachten, dass man Silber in neutralen, sauren und alkalischen Flüssigkeiten in Lösung erhalten kann. In dem ersten Prozesse, den ich veröffentlichte, in welchem Silberzitrat durch ein Gemisch von Natronzitrat und Eisenvitriol reduziert wird, kann man das Eisensalz entweder in saurer Lösung oder mit einem Alkali neutralisiert verwenden, so dass diese Form des Silbers sowohl in neutraler als auch in saurer Flüssigkeit in Lösung sein kann. Die Form, welche mit Hilfe von Dextrin erhalten wird, löst sich sehr leicht in der stark alkalischen Flüssigkeit, in der sie hergestellt wird, und wenn dann verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure zugesetzt wird, schlägt sich das Silber nieder. Mit Essigsäure

ist aber die Fällung sehr unvollständig, denn die Flüssigkeit behält ihre braune Farbe und enthält Silber, und selbst der Zusatz von starker Essigsäure in grossen Mengen ist dann nicht mehr im Stande, etwas zu fällen.

Es folgt daraus, dass, obwohl diese Form in alkalischer Flüssigkeit sehr leicht löslich ist, sie doch auch in neutralen oder sauren Flüssigkeiten bis zu einem gewissen Grade gelöst werden kann.

Wenn sich einmal ein Niederschlag gebildet hat, scheint er fast unlöslich zu sein. Eine kleine Menge in destilliertes Wasser gerührt, gibt kein Anzeichen einer Lösung. Wenn aber ein Quantum auf ein Filter gebracht und hier gewaschen wird, so rinnt dasselbe, sobald die Mutterlauge abgeflossen ist, mit schmutzig roter Farbe durch, und wenn dieses Filtrat stehen bleibt, setzt sich ein unlöslicher Teil ab und die Lösung hat dann eine schöne rosenrote Farbe und völlige Klarheit. Trotz dieser Farbe enthält die Flüssigkeit aber nur eine Spur von Silber, denn die färbende Kraft dieser Form ist ausserordentlich gross. Zuweilen wird aber das Silber spontan unlöslich, wenn die alkalische Flüssigkeit ein oder zwei Monate steht, wobei der grösste Teil herausfällt und als tiefrote Substanz am Boden liegt und ein Teil mit ziegelroter Farbe suspendiert bleibt. Der Unterschied zwischen diesem und der wahren Lösung, wie sie ursprünglich hergestellt wird, ist jedoch sehr scharf ausgeprägt.

Dextrin ist eine sehr variable Substanz und verschiedene Gattungen wirken auch sehr verschieden. Gewöhnliches braunes Dextrin scheint besser zu wirken als die gereinigten Sorten.

Passende Verhältnisse sind die folgenden: Man löst in zwei Liter Wasser 40 g Ätznatron und 40 g Dextrin und filtriert wenn nötig. Dann löst man 28 g Silbernitrat in sehr wenig Wasser und setzt dieses nach und nach dem vorigen zu. Es tritt sofort vollständige Lösung ein. Obwohl die Flüssigkeit kaum 1 % metallisches Silber enthält, erscheint sie doch völlig schwarz, nach dem Verdünnen rot, und bei noch weiterer Verdünnung gelblich. Mit manchen Gattungen Dextrin

bleibt die Flüssigkeit klar, mit anderen wird sie bald etwas trübe.[65])

Die interessanteste Reaktion, welche diese Lösung zeigt, ist vielleicht die mit basisch phosphorsaurem Natron. Ein wenig von diesem Phosphate ist nur nötig, um das ganze Silber zu fällen, trotzdem beide Lösungen alkalisch sind. Wenn nur 1 g Phosphatlösung zu 100 cm Silberlösung zugesetzt wird, wird die Flüssigkeit glänzend rot, bisweilen scharlachrot und die ganze Menge Silber wird sofort gefällt. Dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt, hat die Farbe von rotem Kupfer, die er während der ersten Waschung beibehält. Nach einigen Stunden Waschen mit destilliertem Wasser wechselt die Farbe zu einem tiefen Nilgrün und dann geht auch schon ein Teil mit Portweinfarbe in Lösung. Bei fortgesetztem Waschen mag diese Löslichkeit aufhören.

Es ist Tatsache, dass alle diese Formen des Silbers eine Körperfarbe und eine Oberflächenfarbe besitzen und dass diese beiden immer Komplementärfarben sind. Die Körperfarbe ist dieselbe, die der feuchte Niederschlag zeigt; sie ist auch sichtbar, wenn man den Niederschlag in so dünner Schicht auf Papier streicht, dass das Licht noch durchfallen kann, wobei es vom Papiere reflektiert und wieder durch die Schicht zurückgeworfen wird. Wenn man aber eine dicke, undurchsichtige Schicht aufträgt, verschwindet die Körperfarbe und man sieht nur die komplementäre Oberflächenfarbe.

Auch wenn der durch Phosphat gefällte Niederschlag in dicker Lage auf Papier gestrichen wird, erscheint die Oberfläche nach dem Trocknen mit grünem Metallglanze. Wenn aber die Substanz durch fortgesetztes Waschen grün geworden ist, wird sie beim Trocknen dunkelgoldfarbig oder kupferfarbig und die Oberflächenfarbe wechselt mit der Körperfarbe in komplementärem Verhältnisse. Wenn man diese Effekte beobachtet, wird man lebhaft an gewisse Teerfarben erinnert, sowohl was die intensive Färbefähigkeit betrifft, als auch deren metallisch glänzende Oberfläche. Ich wüsste nicht, dass irgend

---

[65]) Für orientierende Laboratoriumsversuche ist diese Methode der Reduktion des Silbersalzes zum kolloiden Silber die bequemste.

eine anorganische Substanz diese Ähnlichkeit in so bemerkbarem Grade besässe.

Die beschriebenen Formen von allotropischem Silber haben eine grosse Neigung, fremde Körper in sich aufzunehmen. Obwohl die trockne Substanz ganz das Ansehen eines reinen Metalles besitzt, so kann sie doch 8—10 % einer organischen Substanz enthalten, welche fast unmöglich zu entfernen ist. Ich habe mir damit viele Mühe umsonst gegeben. Bei einem Versuche wurde heisses destilliertes Wasser mit einer Filterpumpe über 100 Stunden ohne jeden Erfolg durchgepresst. Die Gegenwart einer organischen Substanz wird offenbar, wenn man das Metall in einem Glasrohre erhitzt. Ein Dampf entweicht, der sich an den Wänden in kleinen braunen Tropfen verdichtet und einen brenzlichen Geruch besitzt. Der Rückstand von glänzend weissem Silber hinterlässt beim Auflösen in Salpetersäure schwarze Flocken von Kohlenstoff. Wenn das allotropische Silber in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und dann mit HCl gefällt wird, so erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit einen geringen, gelblichen, gummiartigen Rückstand.[66])

Analysen. Es wurden vier Silberbestimmungen gemacht, von einem Metalle, das so rein wie möglich hergestellt wurde. Die Resultate waren folgende:

Nr. 1	93.77 % Ag
„ 2	94.27 „ „
„ 3	92.86 „ „
„ 4	96.64 „ „ .

Allotropisches Silber, mit Tannin und kohlensauren Alkalien hergestellt. Tannin (Gallusgerbsäure) in alkalischer Lösung reduziert Silbernitrat zu metallischem Silber in allotropischer Form. Tannin wirkt stärker als Dextrin, und wird daher am besten mit kohlensauren Alkalien angewendet; Dextrin am besten mit Ätz-

[66]) Über die Adsorptionsverbindungen des kolloiden Silbers habe ich mit spezieller Berücksichtigung der photographischen Phänomene Untersuchungen veröffentlicht in meinem Buche „Kolloidchemie und Photographie“ Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden 1908 Kap. VIII.

alkalien; obwohl jede der beiden Substanzen die Reaktion mit jedem Alkali zeigt, so zeigen sie die Reaktion doch weniger vorteilhaft mit Ammoniak. Tannin mit Soda gibt eine sehr vollkommene Lösung von Silber, die ganz frei von jener Trübung ist, welche Dextrinlösung kennzeichnet. Die Farbe dieser Lösung ist sehr intensiv; eine Lösung, die 1 % Silber enthält, erscheint fast schwarz, bei Verdünnung tief gelblich-rot. Die Lösung hat so ziemlich denselben Charakter wie die vorhergehende, ist aber viel beständiger. Um sie zu erhalten werden 24 g wasserfreie Soda in 1200 cm^3 Wasser gelöst. Man stellt dann eine 4% Lösung von Tannin her, filtriert sie und setzt hiervon 72 cm^3 zur Sodalösung. 24 g Silbernitrat, gelöst in wenig Wasser, werden dann langsam zugesetzt, wobei nach jedem Zusatze sofortige Lösung erfolgt. Nachdem diese einen oder zwei Tage gestanden, kann sie dekantiert oder filtriert werden, wobei eine Kleinigkeit eines schwarzen Niederschlages zurückbleibt.

Wenn diese Lösung mit sehr verdünnter Säure versetzt wird (z. B. Salpetersäure mit dem 20fachen Volumen Wasser), so wird das allotropische Silber in fester Form gefällt, das mit metallisch glänzender Oberfläche trocknet, von einem Tone, der ziemlich schwer zu benennen ist; es ist eine Art von bläulichem Stahlgrau.

Ich fand, dass blaues allotropisches Silber (worin auch die grüne und stahlgraue Varietät eingeschlossen ist) nicht zu irgend einem bestimmten Typus reduziert werden kann. Die Variationen scheinen im Gegenteil endlos zu sein. Kleine Unterschiede in den Bedingungen, unter welchen die Lösungen hergestellt wurden oder unter denen die Fällung stattfand, geben ganz verschiedene Produkte. Z. B. von zehn Produkten, welche mit Tannin und Soda in verschiedenen Verhältnissen hergestellt wurden, waren einige leicht und vollständig löslich in Ammoniak, einige waren nur wenig löslich und einige gar nicht. Einige Proben, die in Wasser gar nicht löslich waren, wurden löslich, wenn sie mit verdünnter Phosphorsäure befeuchtet wurden; sie lösten sich nicht in der Säure, aber nach Entfernung derselben lösten sie sich in Wasser. Auf andere Proben wieder hatte Phosphorsäure gar keine Wirkung.

Manche Lösungen wurden von Essigsäure kaum beeinflusst; andere wurden teilweise gefällt, wieder andere wurden fast aber doch nicht ganz gefällt. Die auf Papier gestrichenen Schichten variieren sehr in ihrem Verhalten zum Lichte. Einige werden dadurch unmittelbar in die „mittlere" Form übergeführt, während andere sehr wenig lichtempfindlich sind. Die am wenigsten empfindlichen Sorten scheinen diejenigen zu sein, bei welchen Salpetersäure als Fällungsmittel angewendet wurde; sie hatten eine stahlgraue Farbe. Fällung mit Essigsäure scheint zu einer grün-metallischen Oberflächenfarbe und grösserer Empfindlichkeit zu führen. Einige Sorten sind auch in Bezug auf ihre Beständigkeit sehr verschieden. Dieser Charakter wird auch durch die längere oder kürzere Waschung bedingt, obwohl diese zu grösserer Beständigkeit führt.

Die blauen, grünen und grauen Formen scheinen den schwarzen oder dunkelgrauen Formen des normalen Silbers verwandt zu sein; denn mit der Zeit scheinen sie in dieses überzugehen, während hingegen goldfarbiges Silber, wenn es rein ist, mit der Zeit in glänzend weisses normales Silber an der Oberfläche überzugehen scheint, mit dunklem oder sogar schwarzem Silber inwendig.

Wirkung anderer Karbonate. Tannin kann allotropisches Silber erzeugen, nicht bloss bei Gegenwart von Soda oder Pottasche, sondern auch mit den Karbonaten von Lithium und Ammonium, von Calcium, Magnesium, Barium und Strontium. Die Wirkung dieses letzteren wurde genauer studiert. Es gibt ein allotropisches Silber von dunkelroter Farbe im feuchten Zustande, und dieses nimmt beim Trocknen eine reiche blaugrüne, metallische Oberflächenfarbe bei dicken Schichten an, in sehr dünnen Schichten ein durchscheinendes Rot. Wahrscheinlich könnten bei weiteren Untersuchungen die mit Tannin erzeugten Substanzen noch viel zahlreichere Reaktionen aufweisen.

Ich habe einige Arten der Bereitung dieser Silberformen gefunden, welche sehr merkwürdig und interessant sind, die ich jedoch später beschreiben werde.

Die Natur der „mittleren Form". Ich habe in früheren Abhandlungen erwähnt, dass allotropisches Silber,

wenn es durch Wärme in normales Silber übergeführt wird, ein wohl ausgeprägtes mittleres Stadium durchläuft. In diesem Stadium behält es die goldige Farbe und einen hohen Glanz, aber keine der anderen Eigenschaften der ursprünglichen Form. Oxydierende und chlorierende Agentien zeigen dagegen dieselbe Indifferenz wie gegen normales Silber. Während allotropisches Silber zart und leicht zu Pulver zu zerreiben ist, bleibt die mittlere Form hart und zäh. Wenn man einen Glasstab über allotropisches Silber führt, hinterlässt er einen weissen Strich von reinem Silber. Die mittlere Form zeigt keine solche Umwandlung. Der Strich mit dem Glasstabe unterscheidet sich nicht von dem übrigen Teile der Schicht, und selbst eine harte Reibung erzeugt keine Veränderung der Farbe. Fortgesetzte Belichtung in der Sonne ergibt ziemlich dieselbe Alteration bei der mittleren Form und dieselbe nimmt spontan mit der Zeit zu.

Für diesen Wechsel kann noch keine Erklärung gegeben werden. Es gewinnt aber an Wahrscheinlichkeit, dass er ein Übergang in die krystallinische Form ist. Einige Schichten auf Papier wurden der Wirkung sehr verdünnten Eisenchlorids ausgesetzt. Es ergab sich, dass eine dieser Schichten eine teilweise Umwandlung in die mittlere Form erlitt. Der unveränderte Teil wurde durch die Eisenlösung dunkel gefärbt; der in die mittlere Form übergegangene Teil derselben behielt aber seine glänzende Goldfarbe bei und konnte dadurch leicht unterschieden werden. Die Figuren, welche gebildet wurden, erschienen deutlich krystallinisch. Ein Teil zeigte eine blumige Struktur, andere zeigten pflanzenartige Verzweigungen. Ein Teil zeigte Krystallbündel in nahezu paralleler Richtung von $^1/_2$—1 Zoll lang und haarfein. Diese Proben ergaben zweifellos krystallinische Struktur. Andere Proben wurden erhalten, aber keine war so klar definiert wie die oben beschriebene, die genau im richtigen Stadium der Umwandlung festgehalten zu sein schien, um die Veränderung recht deutlich zu machen. Die Umwandlung ist dem Auge nicht sichtbar, da die Farbe sich nicht verändert.

Der Wechsel in die krystallinische Form scheint nicht bloss dem goldfarbigen Silber eigentümlich zu sein. Die blaue

Form nimmt beim Erhitzen im Rohr eine gelbe Farbe an; bei fortgesetztem Erhitzen erst wird sie weisses normales Silber. Eine Schicht auf Glas begann vom Blau ins Weisse überzugehen bei ungefähr 180° C. Licht bringt bei blauem Silber dieselbe Veränderung hervor. Die Produkte, die durch die verschiedenen Prozesse erzielt werden, sind auch sehr verschieden. Einige verändern sich schon nach wenigen Stunden in starkem Sonnenlichte, andere brauchen dazu viele Tage.

Nach dem, was ich in dieser und in den vorhergehenden Abhandlungen beschrieben habe, scheint allotropisches und auch das lösliche Silber durch eine grosse Reihe von Reaktionen erzeugt zu werden. Das Reduktionsmittel kann entweder ein Eisenoxydul oder ein Zinnoxydulsalz sein oder auch eine der vielen organischen Substanzen von beliebiger Konstitution. Infolge der Löslichkeit und Aktivität dieser Substanz und des Parallelismus, den viele ihrer Reaktionen mit Silber in seinen Verbindungen zeigen, bin ich zu der Annahme gelangt, dass gelöstes Silber, sowie das Verbindungssilber eine atomische Form besitzt. Gewiss ist jedoch, dass wir bis heute kein Element kennen, welches in festem Zustande die atomische Form besässe. Wir wissen bloss, dass vier oder fünf Metalle in Dampfform atomisch sind und dass in den Dämpfen von Jod bei einer gewissen Temperatur dessen Molekeln in Atome zerlegt werden.

Es entsteht jedoch die Frage, ob wir nicht doch feste Elemente in atomischer Form gesehen haben, ohne sie als solche zu erkennen. Es gibt Formen von Eisen, Nickel, Kobalt und Blei, welche sehr sonderbare Eigenschaften zeigen und die bisher nur sehr unvollständig erklärt werden konnten. Weinsaures Bleioxyd bei langsamer Verbrennung in einer fast geschlossenen Röhre zeigt nach dem Abkühlen, wenn es in einem dünnen Strahle ausgeschüttet wird, an der Luft einen Feuerstrom. Die Oxyde des Eisens, des Nickels und Kobalts zeigen, wenn sie in geschlossenen Röhren durch H reduziert werden, ähnliche Eigenschaften. Man hat dieselben damit erklären wollen, dass diese Metalle sich dann in einem ausserordentlich fein zerteiltem Zustande befinden. Diese Erklärung

ist aber ungenügend, denn Schwefel z. B. ist viel leichter entzündlich als die erwähnten Metalle und kann sowohl durch Sublimation als auch durch Fällung in einem ausserordentlich feinen Pulver dargestellt werden, zeigt aber deswegen keineswegs eine grössere Neigung zu spontaner Verbrennung. Es ist daher viel wahrscheinlicher, dass jene Metalle zur atomistischen Form reduziert wurden, und diese Ansicht wird noch durch die folgenden Betrachtungen unterstützt.

Die Experimente von Ramsey, von Heycock und Neville, die ich in einer früheren Abhandlung erwähnte, führen zu dem Schlusse, dass im Falle einer verdünnten Lösung des Metalles in einem anderen, das gelöste Metall sich in atomischer Form befindet. Die Experimente von Tammann zeigen aber noch viel klarer, dass bei Amalgamen das gelöste Metall atomisch sei, und auch Joule fand, indem er das Quecksilber von einem Eisenamalgam abdestillierte, dass das Eisen in pyrophorischer Form zurückblieb. Auch das Amalgam des Mangans gibt, wenn sorgfältig abdestilliert, ein pyrophorisches Pulver. Chromamalgam, in einem H-Strom destilliert, gibt ein ähnliches Resultat, wenn die Temperatur nicht zu hoch getrieben wurde. Die enorme Affinität, welche die Metalle in diesem Zustande für O bekunden, macht deren Untersuchung ausserordentlich schwierig. Man hat aber bisher noch nie vermutet, dass diese Affinität und Aktivität von der atomischen Form herrühre, diese Erklärung besitzt aber viel mehr Wahrscheinlichkeit als die der feinen Verteilung. (Fussnote von Lea: M. G. Rousseau in der neuen chemischen Encyklopädie scheint diese ältere Ansicht von der feinen Verteilung verlassen zu haben, hält dagegen diese Formen für allotropisch, indem er sie mit der allotropischen Form des Phosphors etc. vergleicht. Vol. III, pag. 56.)

Man muss natürlich einen grossen Unterschied machen zwischen chemischer und mechanischer Verteilung. Eine Substanz kann chemisch parzelliert sein und doch in festen Massen erscheinen, dagegen kann sie sehr fein zerteilt und doch molekular oder polymer sein. Da das Silbermetall geringe Affinität für O besitzt, so kann man auch nicht er-

warten, dass es in atomischer Form dieselbe Verbrennlichkeit zeigt, wie die leicht oxydierbaren Metalle.

Zum Schlusse mag erwähnt werden, dass viel Wahrscheinlichkeit dafür spricht, dass es Metalle in atomischer Form gibt und dass das allotropische Silber hierzu gehört. Diese Annahme ist aber noch keineswegs erwiesen und sie wurde daher nur als eine begründete Hypothese geboten, als welche sie bei weiteren Untersuchungen sehr nützliche Dienste leisten kann.

(Original in Americ. Journ. of Science, Vol. XLI, S. 482—489.)

Allotropisches Silber.

Beziehungen der gelben zu den blauen Formen. Die gold- und kupferfarbige Form einerseits und die blaue, blaugrüne und die stahlgraue Form andererseits stehen in einem nahen Verhältnisse zueinander. In einer früheren Abhandlung wurde ein krystallinischer Zustand beschrieben, welcher zwischen (intermediate) diesen aktiven Formen und dem gewöhnlichen Silber gefunden wurde. Diese krystallinische oder Mittelform ist gegen Reagentien nahezu ebenso unempfindlich wie gewöhnliches Silber, wenngleich sie dabei die schöne gelbe Farbe der aktiven Form beibehält. In diese Mittelform kann sowohl die gelbe als auch die blaue Form übergehen, und augenscheinlich sind die Mittelformen dieser beiden Gattungen von allotropischem Silber identisch; die Mittelform des blauen Silbers ist eben auch gelb. Wenn daher Stücke von blauem Silber in einem Glasrohre auf etwa 180° C. erhitzt werden, nehmen sie die Goldfarbe und dessen Glanz an. Derselbe Farbenwechsel findet statt, wenn Schichten von blauem Silber im Heissluftbade auf die gleiche Temperatur erwärmt werden.

Es gibt aber engere Beziehungen. Blaues Silber kann auch bei gewöhnlicher Temperatur in gelbes umgewandelt werden, wobei es auch seine aktiven Eigenschaften beibehäl· Dies kann durch Zusatz von Schwefelsäure bewirkt werd Wenn man durch Einwirkung von Ätznatron und Dextrin

Silbernitrat eine Silberlösung hergestellt hat (Fussnote von Lea: 40 g Ätznatron und ebenso viel gelbes oder braunes Dextrin (kein weisses) werden in 2 Liter Wasser gelöst und 28 g Silbernitrat in Lösung nach und nach in kleinen Mengen unter beständigem Umrühren zugesetzt, so dass mehrere Stunden vergehen, bis die letzte Menge hinzukommt. Die Lösung hat immer ein trübes Ansehen von schön tiefgrüner Farbe bei reflektiertem Lichte; bei durchfallendem Lichte ist sie aber tiefrot und bei gehöriger Verdünnung vollkommen klar durchsichtig. Wenn man den Zusatz von Silbernitrat aber auf die Hälfte der obigen Menge herabsetzt, ist die Lösung nahezu oder ganz klar, sowohl bei reflektiertem, als auch bei durchfallendem Lichte,) so scheint dieselbe die blaue Form zu enthalten, denn wenn sie nach langem Stehen ausfällt oder wenn sie durch Essigsäure oder durch verdünnte Salpetersäure oder neutrale Substanzen gefällt wird, erscheint sie als eine Silberform, die in feuchtem Zustande dunkelrot ist, aber mit blauer Oberflächenfarbe auftrocknet.

Es ist immer ziemlich schwer, diese Substanzen mit ihrer Farbe zu charakterisieren; da ihre Oberflächenfarbe, welche sie in trockenem Zustande in Schichten und in Stücken zeigen, meist komplementär zu ihrer Farbe im nassen Zustande ist, habe ich diese zur Bezeichnung gewählt.

Das Verhalten der mittelst Alkali und Dextrin und dann mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen roten Lösung ist sehr interessant und lehrreich.

Wenn 100 cm^3 dieser Lösung in 100 cm^3 Wasser gerührt werden, dem vorher 3 cm^3 Schwefelsäure zugesetzt wurden, fällt ein dunkler roter Niederschlag heraus, der beim Trocknen, besonders in dünnen Schichten, sich blau zeigt. Die gemischte Flüssigkeit, aus welcher dieser Niederschlag gefällt wurde, reagiert sauer. Wenn man die Menge der Säure auf 4, 5 und 6 cm^3 nach und nach vermehrt, zeigt die erhaltene Substanz eine grüne Oberfläche, die um so mehr gelbgrün wird, je mehr man die Säure vermehrt hat. Mit $7^1/_2$ cm^3 trocknet die Substanz nicht mehr grün auf, sondern gelb. Wenn man die Menge der Säure noch weiter vermehrt, erhält man Niederschläge, die der Kupferfarbe ähnlich auftrocknen.

Man sieht, dass man von einer einzigen Lösung wobei man auch nur einige Fällungsmittel in Anwendung bringt, doch die ganze Reihe der verschiedenen Formen von allotropischem Silber erhalten kann, indem man einfach die Verhältnisse in der Menge des Fällungszusatzes variiert.

Dass diese Silberformen bei Gegenwart von Schwefelsäure bestehen können, ist höchst merkwürdig.[67] In den meisten Fällen bewirkt die Gegenwart dieser Säure die Umwandlung von allotropischem Silber in gewöhnliches Silber. So war z. B. schön gelbes allotropisches Silber, welches mit weinsaurem Eisenoxydul dargestellt wurde, in zwei oder drei Stunden in der ganzen Masse in graues gewöhnliches Silber umgewandelt worden, nachdem es auf einem Filter mit Wasser gewaschen wurde, das $\frac{1}{500}$ seines Volumens Schwefelsäure enthielt.

Man kann beobachten, dass die Substanzen, die mit der geringsten Menge Säure gefällt wurden, den prächtigsten Glanz zeigen, dass dieser Glanz aber stetig abnimmt, je nachdem man das Verhältnis der Säure vermehrt. Bis zu 6 cm^3 auf 100 ist die Wirkung nicht so bemerkbar, aber von diesem Verhältnisse aufwärts wird die Erscheinung viel auffallender.

Wir können aber auch das Gegenteil hiervon erreichen. Sowie die Lösung, welche natürlich blaues Silber enthalten muss, durch Zusatz von starker Säure in die gelbe umgewandelt wird, können wir eine normalgelbe Substanz auch durch Zusatz eines Alkalis in die blaue (oder eher noch die grüne) Form verwandeln. Auf diese Art wird eine Mischung von verdünnten Lösungen von Eisenvitriol und von Rochellesalz (weinsaurem Kalinatron), wenn sie zu gemischten Lösungen von Silbernitrat und Rochellesalz zugesetzt wird, goldfarbiges allotropisches Silber geben; wenn wir aber etwas Ätznatron entweder zur Eisenlösung oder zur Silbermischung hinzufügen, erhalten wir ein bläulich-grünes Produkt, dessen Eigenschaften zeigen, dass es zur blauen Form zu rechnen ist und nicht zur gelben. Selbst wenn die Lösung des Hydroxydes

---

[67]) Die grössere Beständigkeit dieser Form des kolloiden Silbers natürlich durch die Gegenwart des Dextrins als eines „Schutzkolloids" ursacht.

unmittelbar nachdem die Eisenlösung in das Silber gegossen wurde, zugesetzt wird, bleibt das Resultat doch dasselbe.

Es zeigt sich daher eine scharf ausgeprägte Tendenz der Säuren, die Entstehung der gelben Formen zu begünstigen, der Alkalien hingegen, die blauen herzustellen. Dies ist aber bloss eine Neigung, denn beide Formen können mit neutralen Substanzen dargestellt werden und geringe Unterschiede genügen, um das erhaltene Produkt zu verändern. So kann weinsaures Eisenoxydul, wenn es in verdünnter Lösung auf weinsaures Silber wirkt, die goldfarbige Form erzeugen, wenn man aber statt des weinsauren ein zitronensaures Salz anwendet, erhält man blaues Silber.

Die Darstellung von allotropischem Silber mit unorganischen Substanzen. Aus Gründen, welche im Folgenden dargelegt werden, muss die Reduktion des Silbers stufenweise vor sich gehen, um die allotropische Form zu bilden, und einige Zeit erschien es als eine unabweisbare Bedingung, dass hierbei irgend eine organische Substanz gegenwärtig sein müsse. Nach weiteren Erfahrungen ist dies aber nicht unbedingt notwendig. In einer Abhandlung, welche ich der Amerikanischen Akademie vorlegte, zeigte ich kurz an, dass es mir gelungen sei, eine Reaktion zu finden, die auf der Wirkung von unorganischen Substanzen allein beruht. Dieselbe verläuft folgendermassen: Unterphosphorigsaures Natron reduziert Silbernitrat nicht; wenn aber die unterphosphorige Säure durch Zusatz von Phosphorsäure freigemacht wird, entsteht eine Rotfärbung, die die Gegenwart von allotropischem Silber anzeigt. Diese Rotfärbung ist aber vergänglich, jedenfalls aus dem Grunde, weil freie Mineralsäuren eine starke Neigung zeigen, allotropisches Silber wieder in normales Silber zurückzuführen; aber an den Wänden des Gefässes bleiben rote und blaue Flecken. Phosphorige Säure gibt wohl ähnliche Resultate, aber nicht so deutlich ausgeprägt.

Wirkung des Lichtes auf blaues Silber. Diese Wirkung zeigt sich verschieden bei den verschiedenen Formen; sie wurde vorzugsweise geprüft mit jener Form, welche mit der Soda-Dextrin-Silberlösung, wie sie oben beschrieben wurde,

hergestellt wird, indem man nämlich die Lösung in die gleiche Menge Wasser giesst, welches in 100 Teilen 4 cm³ Schwefelsäure enthält. Diese Form wurde gewählt, weil man damit beständig das ganz gleiche Resultat erhalten kann, und weil es eine Form des blauen Silbers ist, die sich als die lichtempfindlichste gezeigt hat.

Wenn diese Substanz dem Lichte ausgesetzt wird, nimmt sie eine intensiver blaue Farbe an und verliert jeden grünlichen Ton. Bei fortgesetzter Belichtung nimmt sie einen gelbbraunen Ton an und schliesslich eine vollkommen reine, goldgelbe Farbe von grosser Brillanz und hohem Glanze. Diese letztere ist die Mittel- oder krystallinische Form.

Die Lichtwirkung auf diese Silberform ist insofern bemerkenswert, als die erste Wirkung darin besteht, ihre Empfindlichkeit gegen Reagentien zu erhöhen. Dieses Resultat war so unerwartet und a priori so unwahrscheinlich, dass es höchst genau geprüft werden musste, bevor es angenommen werden konnte. Diese Wirkung ist aber sehr leicht zu demonstrieren, indem man eine dünne Schicht dem Lichte aussetzt und dabei einen Teil derselben mit einem undurchsichtigen Schirm bedeckt. Nach 20 oder 30 Minuten Exposition im starken Sommer-Sonnenlichte kann man die Schicht in eine einprozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz legen und wird finden, dass sich der exponierte Teil viel schneller färbt als der bedeckte Teil. Die Wirkung zeigt sich aber noch besser, wenn man die Schicht in einen Kopierrahmen legt und einen Teil derselben mit einem absolut undurchsichtigem Blatte (starker Zinnfolie), einen andern mit durchscheinendem Papiere (dickes Schreibpapier oder dünnes, braunes Papier) abdeckt und einen dritten Teil unbedeckt lässt. Nach 4 oder 5 Stunden Exposition in sehr starkem Sommer-Sonnenlichte behandelt man die Schicht mit schwacher Lösung von Ferricyankalium. Der voll exponierte Teil, der in die goldfarbige, krystallinische Form umgewandelt ist (wenn die Belichtung genügend war), erleidet eine vollständige Einwirkung, der Teil unter dem durchscheinenden Papiere wird rasch angegriffen und der von dem Lichte geschützte Teil wird nur sehr langsam angegriffen; daraus ergibt sich, dass der

mässig belichtete Teil in bemerkenswerter Weise an Empfindlichkeit zugenommen hat.

Aus dem Gesagten folgt, das auf diese Silberform das Licht eine umgekehrte Wirkung übt, indem es vorerst die Empfindlichkeit erhöht und dann dieselbe aufhebt.

Es ist unmöglich, die Analogie zu verkennen, welche zwischen dieser Lichtwirkung und derjenigen auf Bromsilber besteht. Die letztere Substanz, obwohl bedeutend lichtempfindlicher, ist derselben umkehrenden Lichtwirkung unterworfen, indem sie zuerst an Empfindlichkeit gegen reduzierende Substanzen zunimmt, um dann bei fortgesetzter Belichtung weniger empfindlich als ursprünglich zu werden, ein Vorgang, der gemeiniglich als Solarisation bezeichnet wird.[68])

Ursachen, welche entscheiden, ob bei der Reduktion des Silbers allotropisches Silber oder die normale Form gebildet wird. Ich habe die Erscheinungen, die mit der Reduktion des Silbers verbunden sind, unter verschiedenen Bedingungen eingehend geprüft. Diese sind wohl meistens nicht besonderer Erwähnung wert, doch scheinen sie zu der allgemeinen Annahme zu führen, dass die Reduktion des Silbers direkt oder indirekt sein kann; direkt, wenn sie vom normalen Salz oder Oxyd zur Metallform führt, indirekt, wenn jenes erst zu einem Silbersuboxyde oder einem korrespondierenden Subsalze führt.

Soweit nun meine Beobachtungen reichen, erscheint das Silber, wenn es direkt reduziert wird, immer in seiner gewöhnlichen Form; wenn die Reduktion aber indirekt stattfindet, zeigt sich das Silber in einer seiner allotropischen Formen. Die folgenden Reaktionen werden diese Annahme unterstützen.

Drei Hauptarten der Bildung von allotropischem Silber sind: 1. Die Reduktion des Silber-Zitrates oder -Tartrates durch zitronensaures oder weinsaures Eisen; 2. Einwirkung von Dextrin und einem fixen Alkali auf Silbernitrat oder Oxyd;

---

[68]) Der Parallelismus ist hier wohl nur ein „zufälliger", und es bedarf noch weiterer Untersuchungen, was bei jener Ferricyankaliumreaktion eigentlich geschieht.

3. Einwirkung von Tannin und fixem kohlensaurem Alkali auf Silbernitrat oder Karbonat. Wenn wir nun in einem dieser drei Fälle die Einwirkung unterbrechen, bevor sie vollendet ist, indem wir einen Überschuss von verdünnter Salzsäure zusetzen, so erhalten wir eine dunkel nussbraune oder zuweilen purpurbraune Substanz, die bei der Prüfung sich als eine Mischung von Silber-Subchlorid und Photochlorid erweist. Wenn man nach völliger Entfernung des Salzsäure-Überschusses durch sorgfältiges Waschen, oder durch Kochen mit destilliertem Wasser, die Substanz mit kalter Salpetersäure behandelt, wird der Teil Subchlorid, der noch nicht mit dem Normalchlorid verbunden ist, zerlegt, und es bleibt Photochlorid von einer reichen intensiven Rosafarbe zurück. (Fussnote von Lea: Es ist dies eine sehr schöne Reaktion und verdient eigentlich eine eingehendere Beschreibung, als ich hier zu geben vermag. Es ist vielleicht die beste Methode, um das Silberphotochlorid zu erhalten, zu welchem Zwecke ich sie auch oft in Anwendung brachte, sowohl wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit als auch wegen der ausserordentlich schönen Farbe des Produktes.) Die Entstehung von Subchlorid in allen diesen Fällen würde anzeigen, dass die Reduktion des Silbers, als die Säure zugesetzt wurde, noch nicht vollendet war, und im Falle 1 ein Subsalz, und in den Fällen 2 und 3 zuerst ein Suboxyd als Mittelglied vor der vollständigen Reduktion gebildet wurde. Alle diese Substanzen würden nun selbstverständlich die Bildung von Subchlorid begünstigen, wenn sie mit Chlorwasserstoff behandelt werden. Es ist aber wichtig hervorzuheben, dass dieses Resultat nur dann erhalten wird, wenn die Einwirkung unterbrochen wird, bevor sie vollständig beendet ist.[69])

Wenn z. B. allotropisches Silber in Lösung durch Dextrin und Ätznatron erzeugt wird, und nach vollständiger Reduktion

---

[69]) Diese Angaben, dass es auf eine Unterbrechung des Reduktionsvorganges ankomme, sind wohl nicht stichhaltig, da das völlig reduzierte Silber sehr wohl mit HCl oder Haloidsalzen Photochlorid bildet. Immerhin mag die Bildung des Photosalzes bei jener Unterbrechung eine reichlichere sein, da sich ja mehr normales AgCl bilden kann, welches mit dem kolloiden Ag die Adsorptionsverbindung liefert.

Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, so füllt sich die ganze Flüssigkeit mit normalem, grauen Silber, welches bald zu einem Kuchen zusammenbackt. Wenn man diesen Kuchen gut wäscht und mit Wasser kocht, dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt, tritt Lösung ein und eine Spur von Photochlorid bleibt als Rückstand.[70])

Es wurde schon oben erwähnt, dass Chlorwasserstoffsäure, obwohl sie auf gewöhnliches Silber keine Wirkung übt, doch fähig ist, eine variable Menge von Photochlorid zu bilden, wenn sie mit allotropischem Silber in Berührung kommt.

Ich habe bisher noch keine Ausnahme von der allgemeinen Regel finden können, dass, wenn eine Reaktion, welche zur Bildung von allotropischem Silber führt und welche durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure unterbrochen wurde, sich hierbei eine ansehnliche Menge Subchorid als eines der Endprodukte bildet.

In allen solchen Fällen ist die Reduktion erwiesenermassen eine indirekte. Das Silber verliert nicht auf einmal allen seinen Sauerstoff, geht aber durch eine Mittelform (wahrscheinlich $Ag_4 O$), dessen Reduktion zur Bildung von allotropischem Silber führt.

Diese Tatsachen führen zu der Frage, ob das Silber als Subsalz in der allotropischen Form vorkommt? Es gibt gewisse Tatsachen, die diese Annahme unterstützen, besonders die sehr reiche und mannigfaltige Färbung der Subsalze, die mit den fast unbegrenzt zahlreichen Farben des allotropischen Silbers korrespondieren, während normale Silbersalze, die mit farblosen Säuren hergestellt werden, meistens ganz farblos

---

[70]) Dieser Versuch steht durchaus nicht im Widerspruch zu dem in der vorigen Note Gesagten, denn aus der Beschreibung, dass sich graues zusammenbackendes Silber beim Zusatz der HCl gebildet habe, geht deutlich hervor, dass Lea den fällenden Elektrolyten in relativ grosser Konzentration anwandte. Wie ich in dem in Note 66 zitierten Kapitel meines Buches gezeigt habe, nimmt die Fähigkeit des kolloiden Silbers, mit Haloiden Photochlorid zu bilden, mit der Konzentration der Agenzien nicht etwa zu, sondern ab, weil die dichtere Form des durch stärkeren Elektrolytzusatz abgeschiedenen Silbers die Adsorptionsfähigkeit herunterdrückt.

sind.[71]) Andererseits scheint die grössere Aktivität und das geringe spezifische Gewicht des allotropischen Silbers anzuzeigen, dass es eine einfachere molekulare Konstitution besitzt als normales Silber.

(British Journal of Photogr. 1891 S. 677.

---

[71]) Carey Lea streift hier in bemerkenswerter Weise die durch die Untersuchungen des Herausgebers festgestellte Tatsache, dass die Photosalze Adsorptionsverbindungen sind, bei denen das Silber in kolloider Form von dem Halogensilbergel aufgenommen wird.



Druck von A. Rietz & Sohn in Naumburg a. S.











